

Рис. 4. Пропускание окрашенной жидкости через открытые однонаправленные поры образца. А) образец керамики с нанесенной на поверхность окрашенной жидкостью; Б) срез образца

Таким образом, в ходе эксперимента были исследованы различные варианты получения пористых материалов с использованием метода выгорающей добавки, кристаллизующейся в суспензии. Получена серия образцов с различным направлением и размером пор от 0,2 до 200 мкм, а также различной пористостью от 27 до 57 %.

Список литературы

1. Wang L.X., Ning Q.J., Yao Z.C. Development of porous ceramics material. Bull Chin Ceram Soc 1998; 1 (1): 41–5.
2. Scheffler M., Colombo P. Cellular ceramics. Weinheim: Wiley-VCH; 2005.
3. Deville S., Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. Adv EngMater 10: 155–169 (2008).
4. Dubok V.A. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 39 (7–8), 381–394 (2000).
5. Kannan S., Balamurugan A., Rajeswari S., Subbaiyan M., Corrosion Reviews, 20, 342, (2002).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ОКРАШИВАЮЩИХ ПИГМЕНТОВ НА ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ЛЕЙЦИТОВОЙ КЕРАМИКИ

В.В. Климова¹, Т.А. Хабас¹, С.И. Старосветский²

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск*
E-mail: habas@yandex.ru

² *Медицинский лечебно-профилактический центр по проблеме сахарного диабета, г. Красноярск*

Введение

Стеклокерамические реставрации представляют собой поликристаллические материалы, которые получают посредством контролируемой кристаллизации и зарождения кристаллических фаз в процессе термообработки [1]. «Нужный» химический состав стоматологической керамики часто базируется на лейците, который является основной кристаллической фазой трехкомпонентной системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. Это позволяет целенаправленно влиять на ТКЛР керамики и тем самым обеспечивать ее гармоничное бездефектное слияние с металлическим каркасом [2, 6]. Одним из важных свойств стеклокерамических материалов является устойчивость к агрессивным кислым средам, т. к. поверхность изделий в процессе эксплуатации, как правило, подвергается коррозионному воздействию внешней среды. [3–5].

Целью работы является создание и исследование окрашенного стеклокристаллического материала для металлокерамических стоматологических покрытий. Исследование влияния содержания и вида ионов щелочных металлов, содержания окрашивающих пигментов на тепловое расширение и химическую стойкость. Изучение влияния предварительной термообработки на кристаллизуемость стекол.

Методики эксперимента и характеристика объекта исследований

В основании исследований лежит изучение свойств стеклокристаллических материалов и разработка образцов двух групп. Первая содержит в своем составе основу: 79 % – калиевого полевого шпата (КПШ) с добавлением смеси оксидов: B_2O_3 , BaO , K_2O , Na_2O , Li_2O и ZnO (условно – базовый состав), вторая – содержит основу – 82 % КПШ с добавлением смеси оксидов: B_2O_3 , BaO , Li_2O (увеличенное содержание в результате замещения оксидов K_2O и Na_2O оксидом лития) и ZnO (условно – состав с увеличенным содержанием лития).

В качестве окрашивающих добавок использовались оксиды церия CeO_2 , празеодима – Pr_2O_3 , тербия – Tb_4O_7 (вводился трехводным карбонатом тербия $(Tb_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O)$), железа – Fe_2O_3 и перманганат калия $KMnO_4$, которые вводились в исходную шихту сверх 100 %.

Варка образцов обеих групп производилась на воздухе до температуры $T = 1250 - 1300$ °С с выдержкой 10–15 мин. Приготовленная фритта измельчалась, и подвергалась дополнительной термообработке, для частичной кристаллизации материала. Для этого измельченные навески по 20 г помещались в тиглях в муфельную печь и подвергались термообработке на воздухе при 600, 700 и 800 °С (далее температура ситаллизации) со скоростью подъема температуры 120 °С/ч с выдержкой при конечной температуре 5 минут. После дополнительной термообработки полученные материалы вновь измельчались для дальнейших исследований.

Для измерения коэффициента линейного термического расширения (ТКЛР) были изготовлены образцы из порошка фритты в виде параллелепипедов размером 50х6х6мм, которые прессовали при удельном давлении 350–400 МПа. Спекание производили в печи до температур 740–760 °С с выдержкой 120–300 с. Дилатометрический анализ в интервале температур от 20–600 °С проводили на дилатометре DIL 402PC/4 фирмы "NETZSCH" (Германия).

Для определения химической стойкости рассчитывались потери массы образцов полученных продуктов до и после выдержки в 4 % растворе уксусной кислоты в течение суток. Предварительно образцы в виде спрессованных таблеток были обожжены с поддержанием вакуума при температуре 920–960 °С.

Полученные результаты и обсуждение

Термическое расширение

По результатам измерения ТКЛР построены сравнительные гистограммы (рис. 1, 2).

Из гистограммы на рис. 1 следует, что в составах «эмалей» группы II – «с увеличенным содержанием лития» значения ТКЛР ниже в среднем на $4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ в отличие от группы I – «базового состава». Так как условия термообработки образцов обеих групп были одинаковы, то это связано с химическим составом шихты. А именно с заменой оксидов калия и натрия оксидом лития в образцах группы II, где количество лития больше на 2,81 мас. %, чем в образцах группы I. Также изменение термического расширения может быть связано с увеличением в составах группы II содержания оксида бора на 0,2 мас. %, и оксида бария на 0,2 мас. %. Все это в той или иной степени приво-

дит к снижению вязкости расплава, что влечет за собой и стимулирование кристаллизации [7], а также к снижению термического расширения.

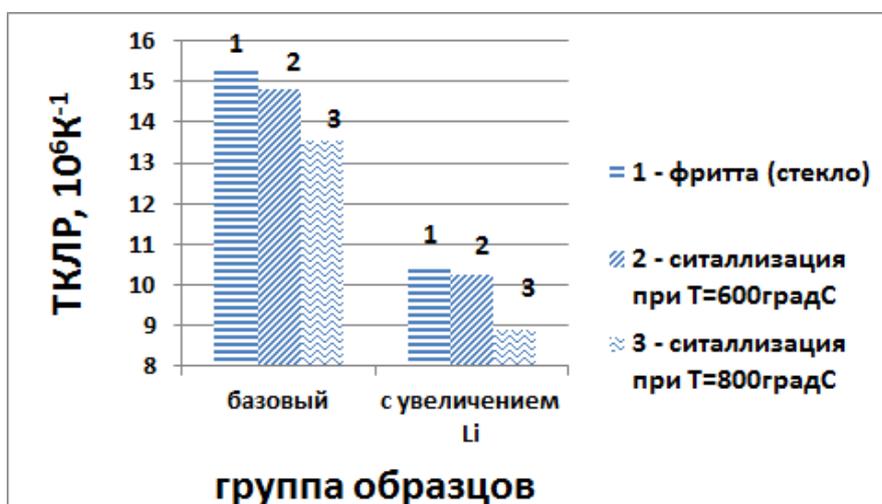


Рис. 1. Сравнительная гистограмма ТКЛР «эмалей» без окрашивающих добавок «базового состава» и «состава с увеличенным содержания лития»

Наблюдается одинаковая закономерность в обеих группах образцов, а именно уменьшение значения ТКЛР в образцах, подверженных ситаллизации в отличие от образцов фритты дополнительно не термообработываемых после варки (фритта). В случае «базового состава» разница значений ТКЛР между отожженной фриттой и ситаллизованным составом при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ более выражена и составляет $0,473 \cdot 10^{-6}$, чем при анализе составов с увеличенным содержанием оксида лития, где разница значений ТКЛР составляет всего $0,157 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, увеличение доли кристаллической фазы за счет повышенного содержания оксида лития, а также за счет дополнительной термообработки (ситаллизации), снижает значения ТКЛР исследуемых покрытий.



Рис. 2. Зависимость ТКЛР образцов эмалей «с увеличенным содержанием лития» от содержания в шихте оксида церия (температура ситаллизации $700 \text{ }^\circ\text{C}$)

Окрашивающие добавки тоже оказывают влияние на термическое поведение образцов. Например, график на рис. 2 наглядно показывает, что в составах «эмалей» «с увеличенным содержанием лития» значения ТКЛР уменьшаются при добавлении CeO_2 в количестве 0,5 мас. %, а дальнейшее увеличение его содержания приводит к повышению ТКЛР. Это связано с возможностью изменения состояния иона церия при увеличении его содержания, так как он может менять степень окисления в зависимости от своего содержания и условий варки [8].

Химическая устойчивость

На рис. 3 приведена сравнительная гистограмма химической растворимости «базового состава» и «составов с увеличенным содержанием лития» окрашенных образцов эмали ЭА4 с добавками оксидов церия (0,5 мас. %), празеодима, железа и марганца. «Составы с увеличенным содержанием лития» имеют меньшие значения химической растворимости, чем «базовый состав». Минимальную растворимость имеет образец, подвергнутый промежуточной термообработке (ситаллизация при $T = 600^\circ\text{C}$).

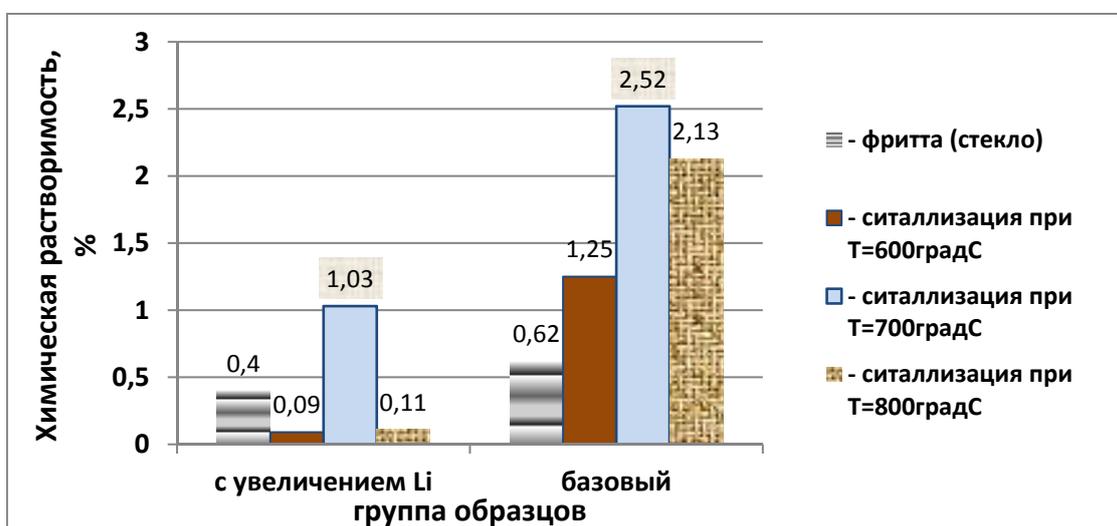


Рис. 3. Сравнительная гистограмма химической растворимости «базового состава» и «составов с увеличенным содержанием лития» окрашенных «эмалей» ЭА4 с добавками Ce (0,5 мас.%), Pr , Fe и Mn

Выводы

1. Температура ситаллизации выше 600°C приводит к спеканию порошка фритты и способствует получению кристаллов лейцита крупных размеров.
2. Нагревание порошков для обеспечения кристаллизации оптимально до температуры 600°C со скоростью подъема температуры $120^\circ\text{C}/\text{ч}$ с выдержкой при конечной температуре 5 минут.
3. Повышение кристаллизации за счет дополнительной термообработки (ситаллизации), снижает значения ТКЛР исследуемых покрытий.
4. Замена оксидов калия и натрия оксидом лития в составе исходной шихты уменьшает потери массы при обработке кислотой, тем самым значительно повышая кислотостойкость материалов.

Список литературы

1. Höland W., Rheinberger V., Apel E., Hoen C. Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – № 2–3. – P. 1521–1526.
2. Klouzkova A., Mrazova M., Kohoutkova M., Klouzek J. Preparation of leucite-based composites / Ceramics – Silikaty. – 2012. 56. – № 4. – P. 341–346.
3. Ghasemzadeh M., Nemati A., Nozad A., Hamnabard Z. / Crystallization kinetics of glass-ceramics by differential thermal analysis // Ceramics – Silikáty. – 2011. 55. – P. 188–194.
4. Тавгень В., Родцевич С., Минкевич Т. / Щелочные титансодержащие стекла для белых стекломалей с повышенной коррозионной стойкостью // Стекло и керамика. – 2005. – № 7.
5. Красный Б., Тарасовский В., Рахманова, Е. Бондарь В. Химическая стойкость керамических материалов в кислотах и щелочах // Стекло и керамика. – 2004. – № 10.
6. Schairer J., Bowen N. Melting relations in the systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Am. J. Sci. – 1947. 245 – P. 59–80.
7. Аппен А.А. Химия стекла: монография / А.А. Аппен. – 2-е изд., испр. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
8. Ковчур Г.С., Федорова В.А., Гайдук А.П. Использование редкоземельных элементов для производства стекла. – Минск: Изд-во «Высшая школа», 1982. – 171 с.

МИКРОДУГОВЫЕ БИОПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛАНТАНА И КРЕМНИЯ

Е.Г. Комарова¹, М.Б. Седельникова¹, Ю.П. Шаркеев¹, М.В. Чайкина²,
В.В. Шейкин³, Е.А. Шелехова³, Е.А. Казанцева⁴

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

³ Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск

⁴ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск
E-mail: katerina@ispms.tsc.ru

Важной проблемой медицинского материаловедения является разработка новых имплантационных материалов с оптимальными биологическими и функциональными свойствами, способствующими улучшению адаптации имплантатов к среде организма. Антисептические свойства имплантатов позволяют сократить длительность протекания естественных иммунных процессов в биотканях на ранних стадиях приживления, минимизировать возникновение аллергических и воспалительных реакций организма в отдаленный период имплантации, а также обеспечить наилучшие условия для биоинтеграции и надежного закрепления имплантатов. Противовоспалительное действие биоматериалов связано, в основном, с наличием в их составе определенных химических элементов, обладающих природными антисептическими свойствами и содержащихся в небольших количествах.

Лантан (La) характеризуется противовоспалительным антисептическим эффектом, т. к. его ионы обладают близким сродством к фосфолипидам и стабилизируют деятельность клеточных мембран, блокируя ионные каналы клеток биоструктур. Применение лантана и многих лантаноидов в современной медицине также связано с их природными антикоагулянтными свойствами и высокой тромборезистентностью. Считает-