

# بررسی اثر جوانه‌زاهای $ZrO_2$ و $P_2O_5$ بر قابلیت تبلور و ریزساختار شیشه سرامیک‌های دندانی لیتیم‌دی‌سیلیکاتی

زهرا خلخالی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، بیژن افتخاری یکتا

دانشگاه علم و صنعت ایران

Khalkhali\_Z@yahoo.com

**چکیده:** هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر جوانه‌زاهای  $ZrO_2$  و  $P_2O_5$  بر قابلیت تبلور و ریزساختار ترکیبی از سیستم  $Li_2O-SiO_2$  با اکسیدهای اضافی، طی دو نوع عملیات حرارتی متفاوت بود. برای این منظور از آزمون‌های DTA، XRD و SEM استفاده شد. نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که  $P_2O_5$  با ایجاد فاز بلوری لیتیم فسفات در زمینه شیشه‌ای، مکان‌های جوانه‌زنی هتروژن برای متاسیلیکات لیتیم فراهم نموده و در دمای بالاتر، این فاز به عنوان پیش ماده دی‌سیلیکات لیتیم مصرف شده است. در عوض  $ZrO_2$  تأثیری در تبلور دی‌سیلیکات لیتیم نداشته، بلکه تبلور متاسیلیکات لیتیم را نیز به دماهای بالاتری انتقال داده است.

**کلمات کلیدی:** شیشه سرامیک آی. پی. اس. ایمپرس ۲، مکانیزم تبلور، تبلور حجمی، تبلور سطحی.

## ۱- مقدمه

امروزه سرامیک‌ها بدلیل زیبایی و عدم ایجاد حساسیت جایگزین ترمیم‌های دندانی بر پایه فلز شده‌اند. شیشه سرامیک‌های دندانی لیتیم سیلیکاتی، تحت عنوان تجاری IPS EMPRESS 2، یکی از پرکاربردترین سرامیک‌ها در تهیه پل‌ها و روکش‌های دندانی هستند [۱-۷]. این شیشه سرامیک‌ها از سیستم پایه  $Li_2O-SiO_2$  تهیه شده و دارای بلورهای  $Li_2Si_2O_5$ ، بعنوان فاز بلوری اصلی هستند. روش مرسوم تولید این دسته از ترمیم‌های دندانی، روش قالب‌گیری ویسکوز است. در این روش ابتدا فریت شیشه‌ای آسیاب شده را به صورت شمش‌هایی پرس کرده و زینتر می‌کنند. سپس شمش‌های زینتر شده را با استفاده از دستگاه مخصوصی (EP 500, Ivoclar vivadent) در دماهای نزدیک به دمای ذوب حرارت دهی مجدد می‌کنند تا شکل قالب ترمیم دندانی مورد نظر را به خود بگیرد. در برخی شیشه سرامیک‌ها مثل شیشه‌های خانواده  $Na_2O-BaO-SiO_2$  تبلور حجمی بدون هر گونه افزودنی خاصی صورت می‌گیرد. ولی در برخی دیگر از خانواده‌های شیشه مثل سیستم‌های  $Li_2O-SiO_2$ ،  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  و  $Li_2O-ZnO-SiO_2$ ، مقدار کمی افزودنی از قبیل  $P_2O_5$ ،  $ZrO_2$  و  $TiO_2$  برای تبدیل تبلور سطحی به حجمی نیاز است [۶]. در این تحقیق به تأثیر حضور جوانه‌زاهای  $P_2O_5$  و  $ZrO_2$  بر قابلیت تبلور و ریزساختار ترکیبی از سیستم  $Li_2O-SiO_2$  پس از زینتر و پس از حرارت دهی مجدد پرداخته شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

طبق جدول ۱ سه ترکیب شیشه  $G_B$ ،  $G_P$  و  $G_{BZ}$  تهیه شدند. شیشه  $G_B$  بعنوان ترکیب پایه و بدون جوانه‌زا بوده و در دو شیشه  $G_P$  و  $G_{BZ}$  به ترتیب  $P_2O_5$  و  $ZrO_2$  افزوده شده تا نقش جوانه‌زایی آن‌ها ارزیابی گردد.

جدول ۱- ترکیب وزنی سه شیشه مورد مطالعه

$ZrO_2$ (wt%)	$B_2O_3$ (wt%)	$P_2O_5$ (wt%)	$K_2O$ (wt%)	$Li_2O$ (wt%)	$Al_2O_3$ (wt%)	$SiO_2$ (wt%)	
—	۳/۳۷	—	۳/۲۵	۱۵/۴۰	۳/۵۴	۷۴/۲۰	$G_B$
—	—	۳/۳۷	۳/۲۵	۱۵/۴۰	۳/۵۴	۷۴/۲۰	$G_P$
۳/۳۷	۳/۳۷	—	۳/۲۵	۱۵/۴۰	۳/۵۴	۷۴/۲۰	$G_{BZ}$

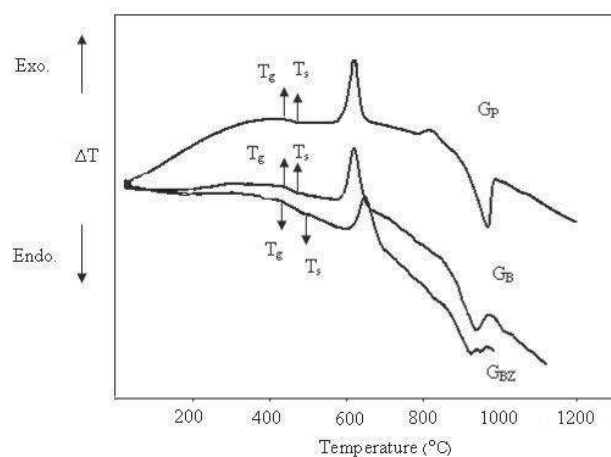


مواد اولیه مصرفی، سیلیس همدان اسید شویی شده با اسید هیدروکلریک، آلومینای ام آر ۷۰ با اندازه دانه زیر ۷۰ میکرومتر و خلوص بالاتر از ۹۹٪، کربنات لیتیوم (Merck No.1.05671)، نیترات پتاسیم (Merck No.1.05061)، پنتا اکسید فسفر (Merck No.1.00540)، زیرکونیا (Merck No.1.00757) و اسیدبوریک (Merck No.1.00162) بود. از ترکیبات  $G_P$ ،  $G_B$  و  $G_{BZ}$  با استفاده از بوته‌های آلومینایی  $1000^\circ\text{C}$ ، در دمای  $1350^\circ\text{C}$  فریت تهیه شد. کوره مورد استفاده برای تهیه مذاب شیشه‌ای، Atbin مدل 15 AHT بود. سپس فریت حاصله بمدت یک ساعت آسیاب شد. آنگاه رفتار تبلور پودر خشک شده با دانه‌بندی الک مش ۶۰ توسط آنالیز حرارتی افتراقی<sup>۲</sup> (Polymer Laboratories مدل ۱۶۴۰) مورد بررسی قرار گرفت. از پودر آسیاب شده قرص‌هایی به قطر ۱۵ میلی‌متر و ضخامت ۴ میلی‌متر تحت فشار پرس ۴۵ مگاپاسکال از آن تهیه شد. آزمایش‌های پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup> با دستگاه (Jeol-JDX 8030) بین زوایای  $5-75^\circ$  و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> با SEM ساخت شرکت Philips مدل XL30 انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین دماهای تبلور با استفاده از آزمون‌های XRD و DTA

شکل ۱، منحنی DTA مربوط به فریت سه شیشه  $G_P$ ،  $G_B$  و  $G_{BZ}$  را نشان می‌دهد. با توجه به این منحنی‌ها، دیده می‌شود که دمای انتقال به شیشه (Tg)، برای هر یک از شیشه‌های  $G_P$ ،  $G_B$  و  $G_{BZ}$ ، تقریباً یکسان و به ترتیب برابر با  $450^\circ\text{C}$ ،  $451^\circ\text{C}$  و  $449^\circ\text{C}$  است. دو شیشه  $G_B$  و  $G_{BZ}$ ، تنها یک پیک گرمزا مربوط به تبلور به ترتیب در دماهای  $625^\circ\text{C}$  و  $655^\circ\text{C}$  داشته‌اند و شیشه  $G_P$  در دو دمای  $625^\circ\text{C}$  و  $825^\circ\text{C}$  واکنش گرمزای تبلور را نشان می‌دهد. در منحنی‌های DTA هر سه شیشه  $G_P$  و  $G_{BZ}$ ،  $G_B$  یک پیک گرماگیر در دماهای به ترتیب  $944^\circ\text{C}$ ،  $934^\circ\text{C}$  و  $950^\circ\text{C}$  دیده می‌شود که به نظر می‌رسد مربوط به انحلال فاز بلوری در شیشه باشد (دمای لیکوئیدوس).

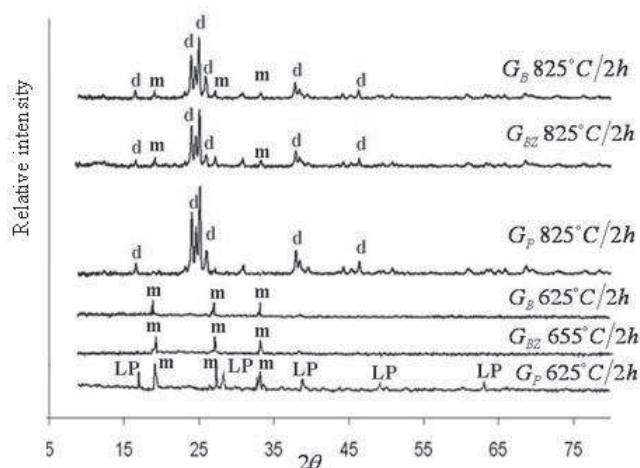


شکل ۱- منحنی DTA مربوط به فریت شیشه ای برای هر سه شیشه  $G_P$ ،  $G_B$  و  $G_{BZ}$ ، سرعت افزایش دما  $(10^\circ\text{C}/\text{min})$

بر اساس نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۲)، پیک اصلی تبلور برای  $G_P$  و  $G_B$  در  $625^\circ\text{C}$  و برای  $G_{BZ}$  در  $655^\circ\text{C}$  مربوط به فاز متا سیلیکات لیتیوم ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) و پیک دوم تبلور در نمونه  $G_P$  در  $825^\circ\text{C}$  مربوط به دی سیلیکات لیتیوم ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) است.

<sup>1</sup> MR70  
<sup>2</sup> DTA  
<sup>3</sup> XRD  
<sup>4</sup> SEM

با مقایسه پیک گرمزای اول و دوم در منحنی DTA ترکیب  $G_P$ ، می‌توان نتیجه گرفت که مکانیزم تبلور متاسیلیکات لیتیم (پیک اول)، به صورت حجمی و مکانیزم تبلور دی‌سیلیکات لیتیم (پیک دوم)، به صورت سطحی بوده است. زیرا در تبلور سطحی فقط سطح ذرات مکان‌های ترجیحی برای جوانه زنی هستند. حال آن که در جوانه زنی حجمی، در تمام حجم نمونه جوانه زنی رخ می‌دهد. در نتیجه در مکانیزم تبلور حجمی نسبت به سطحی، در واحد زمانی یکسان، میزان تبلور بیشتر و در نتیجه پیک حاصل در نمودار DTA شدیدتر خواهد بود. این مطلب با توجه به منحنی‌های DTA دو ترکیب دیگر هم تأیید می‌شود، به این ترتیب که تبلور فاز دی‌سیلیکات لیتیم در دو ترکیب  $G_B$  و  $G_{BZ}$  هم در حدود دمای  $825^\circ\text{C}$  رخ داده است (شکل ۲). با این حال پیک گرمزای تبلور این فاز در منحنی DTA این دو ترکیب دیده نمی‌شود (شکل ۱).



شکل ۲- نتایج آزمایش XRD برای سه ترکیب در پیک‌های DTA (LP:  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , m:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , d:  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )

با توجه به شکل ۲، پیک‌های مربوط به فاز  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  نیز علاوه بر متاسیلیکات لیتیم، در دمای  $625^\circ\text{C}$  در ترکیب  $G_P$  دیده می‌شود. به نظر می‌رسد که حضور این فاز باعث شده که جوانه زنی و تبلور فاز متاسیلیکات لیتیم بر روی بلورهای فسفات لیتیم (به صورت هتروژن) انجام گیرد. به همین علت شدت پیک‌های متاسیلیکات لیتیم در  $G_P$  نسبت به دو ترکیب دیگر در دمای  $625^\circ\text{C}$  بیشتر است.

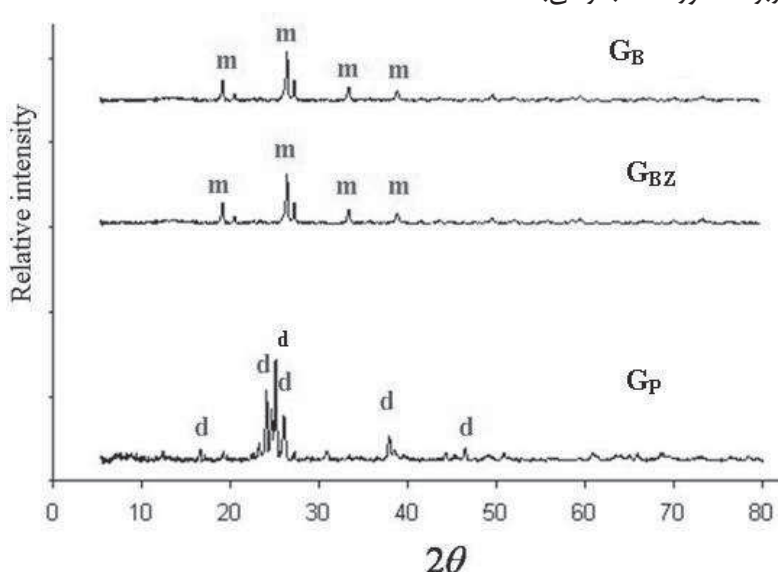
در شکل ۱ بین دو پیک گرمزای تبلور در منحنی DTA ترکیب  $G_P$ ، هیچ پیک گرم‌گیری حاکی از حل شدن فاز متاسیلیکات لیتیم، دیده نمی‌شود و چنین به نظر می‌رسد که متاسیلیکات لیتیم، پیش ماده دی‌سیلیکات لیتیم است. از طرفی در شکل ۲ پیک‌های متاسیلیکات لیتیم در دمای  $825^\circ\text{C}$  در هر سه ترکیب یا کوچکتر شده ( $G_B$  و  $G_{BZ}$ ) و یا محو شده است ( $G_P$ ). بنا بر این فاز متاسیلیکات لیتیم در تشکیل فاز دی‌سیلیکات لیتیم نقش داشته و به گونه‌ای مصرف شده است. پس به طور کلی راجع به مکانیزم تبلور دی‌سیلیکات لیتیم می‌توان چنین گفت: در حین زینتر بخش اعظم این فاز به صورت سطحی از سطح ذرات پودر پرس شده متبلور می‌شود. در صد کمی از این فاز نیز به صورت اپیتکسی بر روی متاسیلیکات لیتیم جوانه زنی کرده و کم کم با دیفوزیون اجزای تشکیل دهنده آن به مواضع مربوطه، جوانه‌های دی‌سیلیکات لیتیم رشد می‌کنند. پیش ماده بودن فاز متاسیلیکات لیتیم برای دی‌سیلیکات لیتیم در اکثر منابع نیز تأیید می‌گردد [۳-۹].

با توجه به شکل ۱، دمای نرم شوندگی (TS) ترکیب‌های  $G_P$  و  $G_B$ ،  $465^\circ\text{C}$  و دمای نرم شوندگی دیلاتومتری  $G_{BZ}$ ،  $490^\circ\text{C}$  است. بنابر این جایگزین کردن اکسید بور به جای اکسید فسفر، تغییری در دمای نرم شوندگی این دو ترکیب ایجاد نکرده و میزان گدازآوری  $\text{P}_2\text{O}_5$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  یکسان است. ولی در ترکیب  $G_{BZ}$ ، حضور زیرکونیا با افزایش ویسکوزیته شیشه، سبب افزایش دمای نرم شوندگی دیلاتومتری (TS) به اندازه ۲۵ درجه نسبت به دو ترکیب دیگر شده است و به همین ترتیب، تبلور متاسیلیکات لیتیم را نیز به دماهای بالاتری انتقال داده است ( $655^\circ\text{C}$ ).

### ۲-۳- بررسی تبلور نمونه‌های زینتر شده پس از حرارت‌دهی مجدد با استفاده از XRD

شکل ۳ نتایج XRD مربوط به سه ترکیب  $G_B$ ،  $G_{BZ}$  و  $G_P$  زینتر شده را بعد از حرارت‌دهی مجدد در دمای  $950^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، تنها در ترکیب  $G_P$  پس از حرارت‌دهی مجدد فاز دی سیلیکات لیتیم قابل مشاهده است. در دو ترکیب  $G_B$  و  $G_{BZ}$ ، پس از حرارت‌دهی مجدد تنها فاز متا سیلیکات لیتیم مشاهده می‌شود و فاز دی سیلیکات لیتیم در زمینه حل شده است. در نتیجه غنی شدن زمینه شیشه‌ای از  $\text{Li}^+$  و  $\text{Si}^{+4}$  منجر به تبلور مجدد فاز متا سیلیکات لیتیم در حدود دمای  $600^\circ\text{C}$  (در حین سرد شدن نمونه‌ها در کوره) شده است.

با توجه به این که ترکیب و نوع فاز بلورین باقی مانده در شیشه سرامیک حرارت‌دهی مجدد شده تعیین کننده نحوه کارایی آن به عنوان ترمیم‌دندانی است، پس می‌توان نتیجه گرفت که از میان سه ترکیب  $G_P$ ،  $G_B$  و  $G_{BZ}$  به دلیل این که تنها در  $G_P$  پس از حرارت‌دهی مجدد فاز دی سیلیکات لیتیم وجود دارد این ترکیب برای کاربرد مذکور مناسب‌تر می‌باشد.



شکل ۳- نتایج آزمایش XRD برای سه ترکیب پس از حرارت‌دهی مجدد در دمای  $950^\circ\text{C}$  ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ),  $d$ :  
( $m$ :  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )

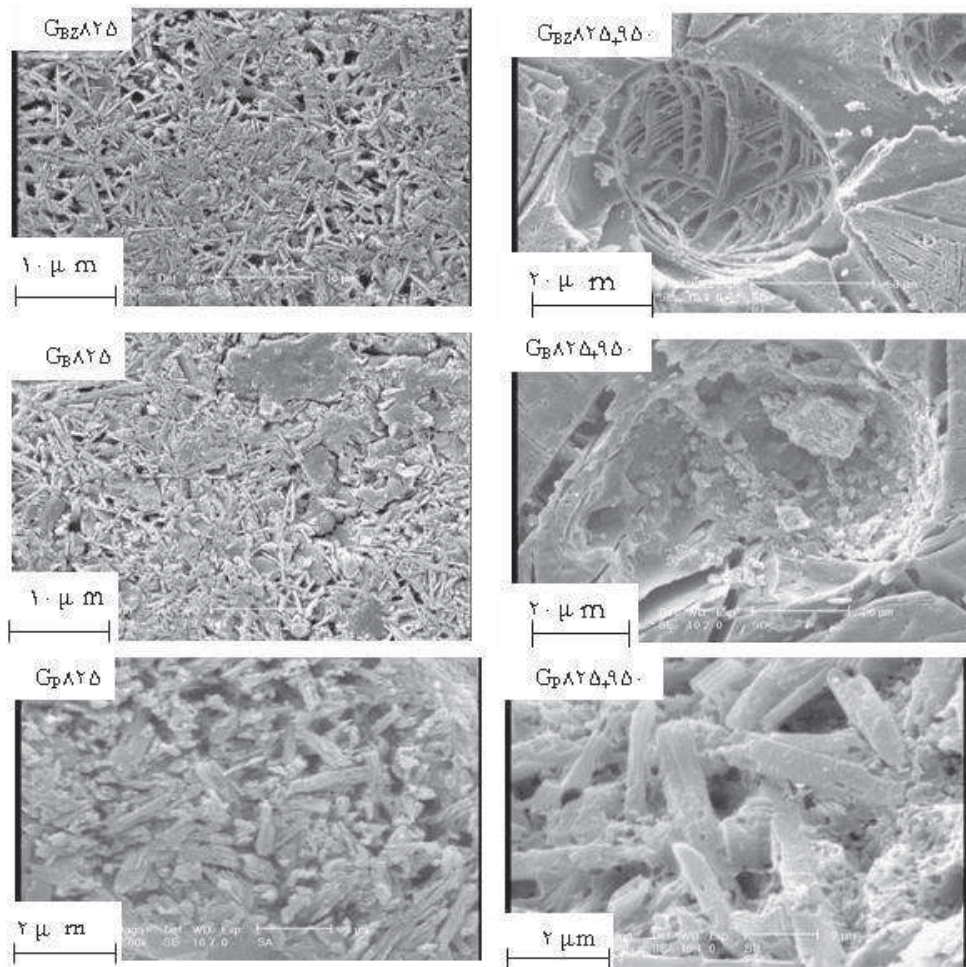
### ۳-۳- مطالعات SEM

شکل ۴ تصاویر SEM ترکیب‌های  $G_B$ ،  $G_{BZ}$  و  $G_P$  را پس از زینتر در  $825^\circ\text{C}/2\text{h}$  و پس از حرارت‌دهی مجدد در  $950^\circ\text{C}/15\text{min}$  نشان می‌دهد.

میان دو ترکیب  $G_B$  و  $G_{BZ}$ ، پس از زینتر تفاوت ریزساختاری مشاهده نشد. در برخی منابع ذکر می‌شود که عامل جوانه‌زای  $\text{Zr}^{+4}$  در شیشه  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ، شبکه سیلیکاتی را پلیمریزه‌تر کرده و جدایش فازی قبل از تبلور ایجاد می‌کند [۱۰]. ولی در پروژه حاضر در محدوده دمایی که این سیستم دچار جدایش فازی می‌شود ( $600^\circ\text{C}$  تا  $1165^\circ\text{C}$ ) تا بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ اثری از جدایش فازی در  $G_{BZ}$  مشاهده نشد. بنا بر این و با توجه به این که شدت پیک‌های دی سیلیکات لیتیم در نتایج XRD این دو ترکیب تقریباً یکسان بود، می‌توان نتیجه گرفت که  $\text{ZrO}_2$  در سیستم  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  نقش جوانه‌زایی ندارد.

ذرات بلوری دیده شده در ریزساختار هر سه ترکیب مربوط به فاز دی سیلیکات لیتیم است. زیرا دو فاز بلوری دیگر این سیستم شامل متاسیلیکات لیتیم و لیتیم فسفات در اثر اچ کردن با محلول HF حل می‌شوند [۶].





شکل ۴- مقایسه ریزساختار سه ترکیب مورد مطالعه پس از زینتر در  $۸۲۵^{\circ}\text{C}/۲\text{h}$  و پس از حرارت دهی مجدد در  $۹۵۰^{\circ}\text{C}/۱۵\text{min}$

ریزساختار مطلوبی که در دو ترکیب  $G_B$  و  $G_{BZ}$  پس از زینتر وجود داشت، پس از حرارت دهی مجدد از بین رفته و تمام دی سیلیکات لیتیم حل شده است و در حین سرد شدن دوباره بلورهای متا سیلیکات لیتیم متبلور شده‌اند (شکل ۴). ولی در ترکیب  $G_P$ ، که در دمای  $۸۷۵^{\circ}\text{C}$  زینتر شده است، پس از حرارت دهی مجدد، نه تنها فاز دی سیلیکات لیتیم حل نشده، بلکه بلورهای آن تا ۲-۳ برابر رشد یافته‌اند. بنابراین تنها در ترکیب  $G_P$ ، پس از حرارت دهی مجدد، ریزساختار در هم قفل شده‌ای از بلورهای دی سیلیکات لیتیم پایدار می‌ماند. در ترکیب  $G_P$ ، بعلا تبور  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  در  $۶۲۵^{\circ}\text{C}$  دانسیته جوانه زنی متاسیلیکات لیتیم نسبت به دو ترکیب دیگر بیشتر و تبور آن حجمی تر شده است. از آن جایی که متا سیلیکات لیتیم پیش ماده دی سیلیکات لیتیم است، تبور فاز اخیر نیز به علت میزان فاز متا سیلیکات بیشتر، در ترکیب  $G_P$ ، بیش از دو ترکیب دیگر است.

#### ۴- نتیجه گیری

- با توجه به نتایج آزمون DTA به نظر می‌رسد که مکانیزم غالب در تبور متا سیلیکات لیتیم، از نوع حجمی و در دی سیلیکات لیتیم، از نوع سطحی است.
- تنها در ترکیب  $G_P$ ، پس از حرارت دهی مجدد، ریزساختار در هم قفل شده‌ای از بلورهای دی سیلیکات لیتیم پایدار می‌ماند.
- $\text{P}_2\text{O}_5$ ، با تشکیل فاز  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ، در محدوده دمایی  $۶۵۰^{\circ}\text{C}$ - $۶۰۰^{\circ}\text{C}$  مکان‌های جوانه زنی برای فاز متا سیلیکات لیتیم ایجاد می‌کند و به این طریق به حجمی تر شدن مکانیزم تبور آن کمک می‌کند.

-  $ZrO_2$  در سیستم  $Li_2O-SiO_2$  نقش جوانه زایی ندارد، بلکه با افزایش ویسکوزیته زمینه، سبب افزایش دمای نرم شوندهگی ( $T_S$ ) به اندازه ۲۵ درجه نسبت به دو ترکیب دیگر شده است و به همین ترتیب، تبلور متاسیلیکات لیتیم را نیز به دماهای بالاتری انتقال داده است.

## مراجع

1. Höland and G. H. Beall, Glass Ceramic Technology, USA, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2002.
2. Stephen Freiman, Global Roadmap for Ceramic and Glass Technology, the American Ceramic Society, Canada, 2007.
3. Oliver Anspach, Ralf Keding, Christian Russel, Oriented lithium disilicate glass-ceramics prepared by electrochemically induced nucleation, J. Non-Crystalline Solids; 351: 656-662(2005).
4. Ariadna A. Morales, Heriberto Pfeiffer, Arturo Delfin, Silvia Bulbulian, Phase transformations on lithium silicates under irradiation, J. Materials Letters;50:36-40 (2001).
5. Burak Taskonak, Atilla Sertgöz, Two-year clinical evaluation of Lithia-disilicate-based all-ceramic crowns and fixed partial dentures, J. Biomaterials;26:3235-3241(2005).
6. X. Zheng, G. Wen, L. Song, X. X. Huang, Effect of  $P_2O_5$  and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics, J. Acta Materiala; 56: 549-558(2008).
7. Elke Apel., Christian van't Hoen, Volker Rheinberger, Wolfram Höland, Influence of  $ZrO_2$  on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system, J. the European Ceramic Society; 27: 1571-1577(2007).
8. A. Arvind, A. Sarkar, V. K. Shrikhande, A. K. Tyagi, G. P. Kothiyal, The effect of  $TiO_2$  addition on the crystalization and phase formation in lithium aluminium silicate (LAS) glasses nucleated by  $P_2O_5$ , J. Physics and Chemistry of Solids; 69: 2622- 2627(2008).
9. W. B. Saunders Compay, Phillips' Science of Dental Material, tenth edition, 1991.
10. Chung-Cherng Lin., Pouyan Shen, H. M. Changb, Y. J. Yang, Composition dependent structure and elasticity of lithium silicate glasses: Effect of  $ZrO_2$  additive and the combination of alkali silicate glasses, J. European Ceramic Society 2006; 26: 3613-3620.
11. P. C. Soares Jr. E. D. Zanotto, V. M. Fokin, H. Jain, TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses, J. Non-Crystalline Solids 2003; 331: 217-227.

