بررسی اثر جوانه‌زاهای P_2O_5 و ZrO_2 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 P_2O_5 و ZrO_2، 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 دی سیلیکات لیتیم مصرف شده است. در عوض ZrO_2، تأثیری در تبلور دی سیلیکات لیتیم نداشته، بلکه تبلور متا سیلیکات لیتیم را نیز به دماهای بالاتری انتقال داده است.*

کلمات کلیدی: *شیشه سرامیک آی. پی. اِس. 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 وTiO_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

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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-09-12]

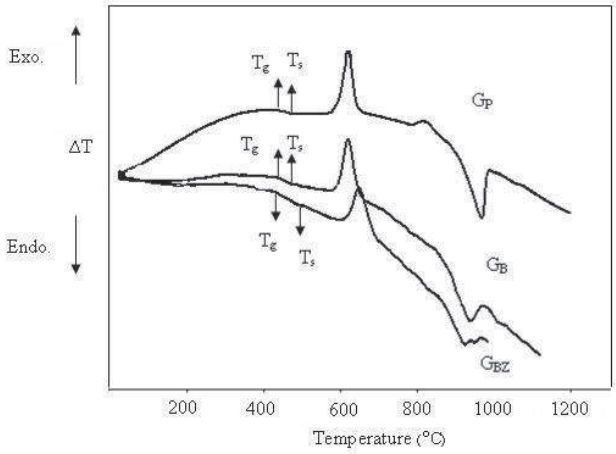
[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.3.2.0]

مواد اولیه مصرفی، سیلیس همدان اسید شویی شده با اسید هیدروکلریک، آلومینای اِم آر ۷۰[1] با اندازه دانه زیر ۷۰ میکرومتر و خلوص بالاتر از ۹۹٪، کربنات لیتیم (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 ۱۰۰cc، در دمای ۱۳۵۰°C فریت تهیه شد. کوره مورد استفاده برای تهیه مذاب شیشه‌ای، Atbin مدل AHT 15 بود. سپس فریت حاصله بمدت یک ساعت آسیاب شد. آنگاه رفتار تبلور پودر خشک شده با دانه‌بندی الک مش ۶۰ توسط آنالیز حرارتی افتراقی[2] (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[3] با دستگاه (Jeol-JDX 8030) بین زوایای °۷۵–۵ و میکروسکوپ الکترونی روبشی[4] با SEM ساخت شرکت Philips مدل XL30 انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

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

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 ۴۵۰°C، ۴۵۱°C و ۴۴۹°C است. دو شیشه G_B و G_{BZ}، تنها یک پیک گرمازا مربوط به تبلور به ترتیب در دماهای ۶۲۵°C و ۶۵۵°C داشته اند و شیشه G_P در دو دمای ۶۲۵°C و ۸۲۵°C واکنش گرمازای تبلور را نشان می‌دهد. در منحنی‌های DTA هر سه شیشه G_B، G_{BZ} و G_P یک پیک گرماگیر در دماهای به ترتیب ۹۴۴°C، ۹۳۴°C و ۹۵۰°C دیده می‌شود که به نظر می‌رسد مربوط به انحلال فاز بلوری در شیشه باشد (دمای لیکوئیدوس).



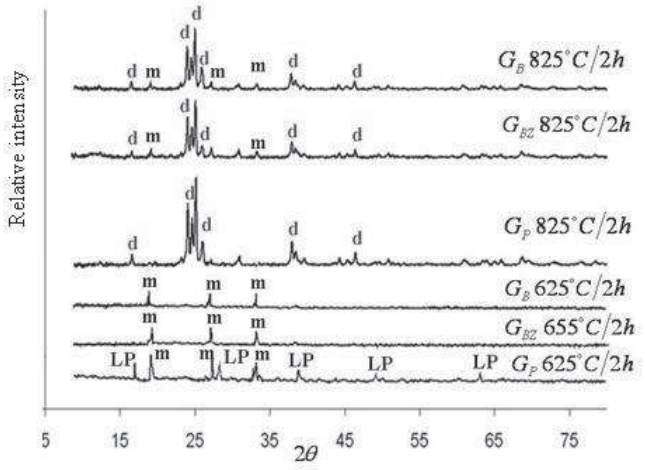
شکل ۱- منحنی DTA مربوط به فریت شیشه ای برای هر سه شیشه G_P، G_B و G_{BZ}، سرعت افزایش دما (۱۰°C/min)

بر اساس نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۲)، پیک اصلی تبلور برای G_P و G_B در ۶۲۵°C و برای G_{BZ} در ۶۵۵°C مربوط به فاز متا سیلیکات لیتیم (Li_2SiO_3) و پیک دوم تبلور در نمونه G_P در ۸۲۵°C مربوط به دی سیلیکات لیتیم ($Li_2Si_2O_5$) است.

[1] MR70
[2] DTA
[3] XRD
[4] SEM

[Downloaded from jicers.ir on 2026-09-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.3.2.0]

با مقایسه پیک گرمازای 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 دی سیلیکات 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 درنتیجه 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 دی سیلیکات لیتیم در دو ترکیب G_B و G_{BZ} هم در حدود دمای ۸۲۵°C رخ داده است (شکل ۲). با این حال پیک گرمازای 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: Li_3PO_4، m: Li_2SiO_3، d: $Li_2Si_2O_5$)

با توجه به شکل ۲، پیک‌های مربوط به فاز Li_3PO_4 نیز علاوه بر متا سیلیکات لیتیم، در دمای ۶۲۵°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 ۶۲۵°C بیشتر است.

در شکل ۱ بین دو پیک گرمازای تبلور در منحنی DTA ترکیب G_P، هیچ پیک گرماگیری حاکی از حل شدن فاز متا سیلیکات لیتیم، دیده نمی‌شود و چنین به نظر می‌رسد که متا سیلیکات لیتیم، پیش ماده دی سیلیکات لیتیم است. از طرفی در شکل ۲ پیک‌های متا سیلیکات لیتیم در دمای ۸۲۵°C در هر سه ترکیب یا کوچکتر شده (G_B و G_{BZ}) و یا محو شده است (G_P). بنا بر این فاز متا سیلیکات لیتیم در تشکیل فاز دی سیلیکات لیتیم نقش داشته و به گونه‌ای مصرف شده است. پس به طور کلی راجع به مکانیزم تبلور دی سیلیکات 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 متا سیلیکات لیتیم جوانه زنی کرده و کم کم با دیفوزیون اجزای تشکیل دهنده آن به مواضع مربوطه، جوانه‌های دی سیلیکات لیتیم رشد می‌کنند. پیش ماده بودن فاز متا سیلیکات لیتیم برای دی سیلیکات لیتیم در اکثر منابع نیز تایید می‌گردد [۳-۹].

با توجه به شکل ۱، دمای نرم شوندگی (TS) ترکیب‌های G_P و G_B، ۴۶۵°C و دمای نرم شوندگی دیلاتومتری G_{BZ}، ۴۹۰°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 P_2O_5 و B_2O_3 یکسان است. ولی در ترکیب G_{BZ}، حضور زیرکونیا با افزایش ویسکوزیته شیشه، سبب افزایش دمای نرم شوندگی دیلاتومتری (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(۶۵۵°C).

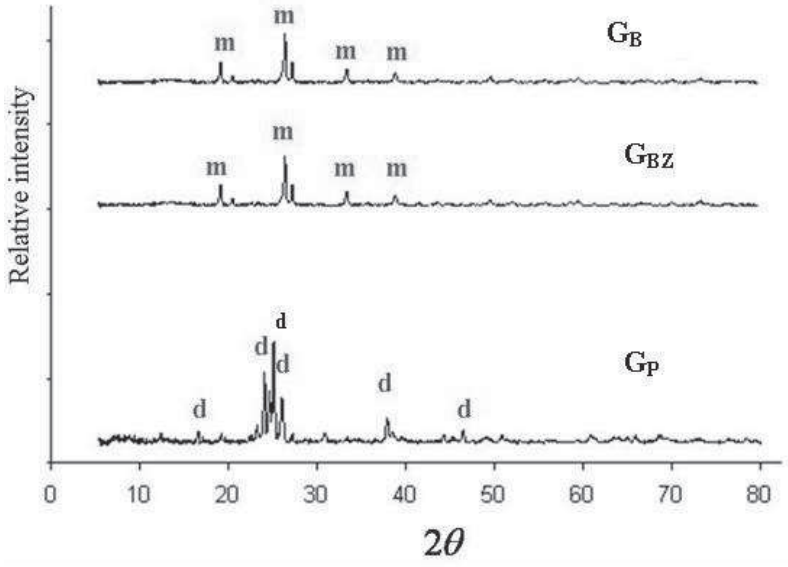
[Downloaded from jicers.ir on 2026-09-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.3.2.0]

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

شکل ۳ نتایج XRD مربوط به سه ترکیب G_P، G_B و G_{BZ} زینتر شده را بعد از حرارت دهی مجدد در دمای ۹۵۰°C نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، تنها در ترکیب G_P پس از حرارت دهی مجدد فاز دی سیلیکات لیتیم قابل مشاهده است. در دو ترکیب G_B و G_{BZ}، پس از حرارت دهی مجدد تنها فاز متا سیلیکات لیتیم مشاهده می‌شود و فاز دی سیلیکات لیتیم در زمینه حل شده است. در نتیجه غنی شدن زمینه شیشه ای از Si^{+4} و Li^{+} منجر به تبلور مجدد فاز متا سیلیکات لیتیم در حدود دمای ۶۰۰°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 حرارت دهی مجدد شده تعیین کننده نحوه کارآیی آن به عنوان ترمیم دندانی 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 حرارت دهی مجدد فاز دی سیلیکات لیتیم وجود دارد این ترکیب برای کاربرد مذکور مناسب‌تر می‌باشد.



شکل ۳- نتایج آزمایش XRD برای سه ترکیب پس از حرارت دهی مجدد در دمای ۹۵۰°C ($d: Li_2Si_2O_5$، $m: Li_2SiO_3$)

۳-۳-مطالعات SEM

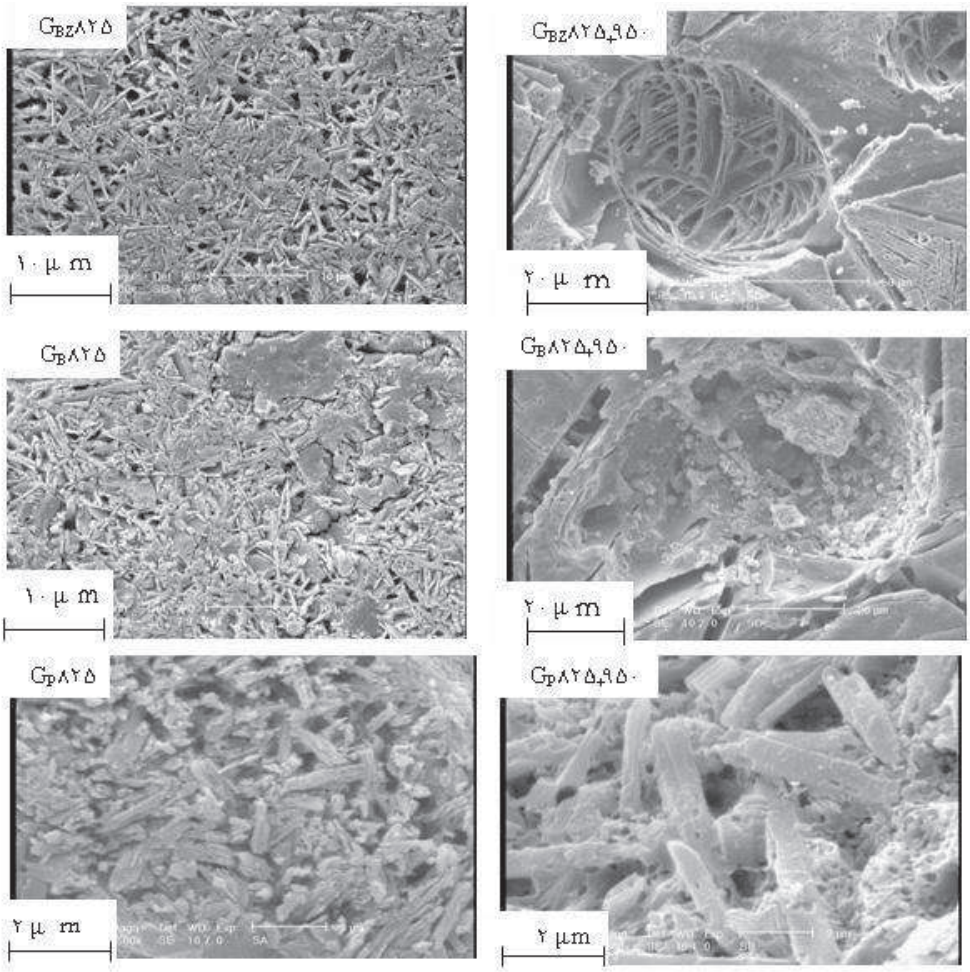
شکل ۴ تصاویر SEM ترکیب‌های G_B، G_{BZ} و G_P را پس از زینتر در ۸۲۵°C/۲h و پس از حرارت دهی مجدد در ۹۵۰°C/۱۵min نشان می‌دهد.

میان دو ترکیب G_B و G_{BZ}، پس از زینتر تفاوت ریزساختاری مشاهده نشد. در برخی منابع ذکر می‌شود که عامل جوانه‌زای Zr^{+4} در شیشه Li_2O-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 (۶۰۰°C تا ۶۵۰°C[11]) 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 ZrO_2 در سیستم Li_2O-SiO_2 نقش جوانه زایی 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].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-09-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.3.2.0]



شکل ۴- مقایسه ریزساختار سه ترکیب مورد مطالعه پس از زینتر در ۸۲۵ °C/۲h و پس از حرارت دهی مجدد در ۹۵۰ °C/۱۵min

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°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 یافته اند. 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، بعلت تبلور Li_3PO_4 در ۶۲۵°C، دانسیته جوانه زنی متاسیلیکات لیتیم نسبت به دو ترکیب دیگر بیشتر و تبلور آن حجمی‌تر شده است. از آن جایی که متا سیلیکات لیتیم پیش ماده دی سیلیکات لیتیم است، تبلور فاز اخیر نیز به علت میزان فاز متا سیلیکات بیشتر، در ترکیب G_P، بیش از دو ترکیب دیگر است.

٤- نتیجه‌گیری

- با توجه به نتایج آزمون DTA به نظر می‌رسد که مکانیزم غالب در تبلور 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.
- P_2O_5، با تشکیل فاز Li_3PO_4، در محدوده دمایی ۶۵۰-۶۰۰°C، مکان‌های جوانه زنی برای فاز متا سیلیکات لیتیم ایجاد می‌کند و به این طریق به حجمی‌تر شدن مکانیزم تبلور آن کمک می‌کند.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-09-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.3.2.0]

- ZrO_2 در سیستم Li_2O-SiO_2 نقش جوانه زایی ندارد، بلکه با افزایش ویسکوزیته زمینه، سبب افزایش دمای نرم شوندگی (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 Creramic 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 P2O5 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 ZrO2 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 TiO2 addition on the crystalization and phase formation in lithium aluminium silicate (LAS) glasses nucleated by P2O5, J. Physics and Chemistry of Solids; 69: 2622– 2627(2008).
9. W. B. Sauders 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 ZrO2 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-09-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.3.2.0]