

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Шуба Ірина Володимирівна

УДК 666.762: 661.192: 616.31

**КЕРАМІЧНІ НАПОВНЮВАЧІ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ ДЛЯ СТОМАТОЛОГІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: кандидат технічних наук, ст. наук. співробітник
Скородумова Ольга Борисівна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», м Харків,
ст. наук. співробітник кафедри технології
кераміки, вогнетривів, скла та емалей

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ситник Римма Дмитрівна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», м Харків,
професор кафедри органічної хімії, біохімії і мікробіології

кандидат технічних наук
Казначєсва Наталія Михайлівна,
ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного», м.Харків,
пров. наук. співр. лабораторії технології виробництва та
застосування корундових, хромоксидних та легковагих
вогнетривів (лаб. № 2)

Захист відбудеться 14.05.2009 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий 09.04. 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одержання керамічних наповнювачів із заданим складом і фізико-механічними властивостями є однією із задач сучасного матеріалознавства. Тонкодисперсні порошки природних матеріалів, скла, металів, оксидів металів використовуються, як наповнювачі для стоматологічних композиційних матеріалів. Як рентгеновідтінювачі у стоматології використовують матеріали, що містять цирконій, барій, бор, вісмут.

До істотних недоліків традиційних методів одержання тонкодисперсних порошоків можна віднести велику енергоємність і необхідність використання спеціального помельного устаткування, а також досить широкий інтервал дисперсності синтезованих наповнювачів.

Найбільш перспективним для одержання високодисперсного керамічного наповнювача є золь-гель метод. Синтез порошоків за золь-гель технологією передбачає змішування вихідних компонентів на молекулярному рівні, що забезпечує високу чистоту, рівномірний розподіл співіснуючих фаз і однорідний гранулометричний склад. Однак істотним недоліком розроблених розчинних технологій є значні водні об'єми золь-гель композицій, що одержуються, та їх велика усадка при термообробці (до 80 %).

У зв'язку з вищевикладеним задача розробки конкурентоспроможного керамічного наповнювача стоматологічних композиційних матеріалів із заданими фізико-хімічними й оптичними характеристиками є актуальною. Рішення цієї задачі можна здійснити, визначивши шляхи скорочення водних об'ємів гелевих прекурсорів керамічних наповнювачів і вивчивши основні закономірності їх синтезу, що складає напрямок дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у рамках держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: «Розробка теоретичних основ самоорганізації структур і синтезу нанорозмірних новоутворень у матеріалах системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-NiO-SiC-Si}_3\text{N}_4\text{-B}_4\text{C-BN}$ » (№ Д.Р. 0103U001529), «Розробка теоретичних основ синтезу нанорозмірних новоутворень у композиційних матеріалах із заданою структурою композицій $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-C-SiC-Si}_3\text{N}_4$ » (№ Д.Р. 0106U001506), «Розробка теоретичних основ гель-синтезу керамічних поліфункціональних прекурсорів конструкційних композиційних матеріалів системи $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MeO-Me}_2\text{O}_3$ » (№ Д.Р. 0106U005159), де здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка керамічних наповнювачів стоматологічних матеріалів у системі

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, які є перспективними за сукупністю фізико-хімічних та оптичних характеристик.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- теоретично обґрунтувати протікання процесів утворення золь-гель композиції в системі $\text{Al--Zr(NO}_3)_2\text{--етилсилікат (ЕТС)}$;
- визначити системи лінійних комбінацій реакцій при синтезі гідроксидних прекурсорів;
- дослідити процеси золь- і гелеутворення в золь-гель композиціях $\text{Al--Zr(NO}_3)_2\text{--ЕТС}$, а також їхній взаємозв'язок з формуванням фазового та дисперсного складу керамічних наповнювачів після термообробки;
- дослідити вплив передісторії гелевого прекурсорю на фазовий та дисперсний склад термообробленого порошку;
- сформулювати основні закономірності формування гелевого прекурсорю системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$;
- розробити технологію одержання керамічних наповнювачів стоматологічних композиційних матеріалів з гелевих прекурсорів у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$.

Об'єкт досліджень – синтез заданої фази в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ та одержання керамічних наповнювачів золь-гель технологією для стоматологічних композиційних матеріалів.

Предмет досліджень – керамічні наповнювачі для стоматології в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$.

Методи дослідження. Дослідження властивостей гелів і порошків на основі компонентів системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ здійснювали за допомогою термодинамічного та фізико-хімічних методів аналізу.

Структуроутворення в досліджуваних гелях вивчали за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Процеси, які протікають у золь-гель композиціях при термообробці, досліджували за допомогою диференційно-термічного, рентгенофазового, петрографічного методів аналізу й інфрачервоної спектроскопії. Показник заломлення порошків визначали іммерсійним методом. Фізико-механічні властивості синтезованих порошків і композиційних матеріалів визначали згідно діючих ДСТ і міжнародних стандартів ISO.

Наукова новизна отриманих результатів:

- термодинамічно обґрунтована та експериментально підтверджена можливість синтезу наповнювачів в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при термообробці гетерогенних гелів, отриманих у результаті окиснення тонкодисперсного металевого алюмінію оксинітратом цирконію в етилсилікатному гідролізаті;
- встановлено механізм формування однорідного гелю в системі $\text{Al--Zr(NO}_3)_2\text{--ЕТС}$, що полягає у взаємному впливі напівпродуктів реакцій

окиснення металевого алюмінію на кінетичні параметри протікання процесів гідролізу та поліконденсації в етилсилікаті;

– встановлено, що в процесі старіння однорідних гелів при нормальних умовах відбувається утворення зв'язків Si–O–Al та поступова кристалізація силіманиту, що підтверджується ІЧ-спектроскопією.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено технологію одержання керамічних наповнювачів для стоматологічних композиційних матеріалів з використанням золь-гель методу. Технічна новизна підтверджена патентами України на корисну модель № 27899 «Спосіб одержання керамічного порошку»; № 35304 «Спосіб одержання керамічного порошку»; № 35256 «Спосіб одержання керамічного порошку мулітоцирконієвого складу». Обґрунтовано можливість використання розробленого керамічного наповнювача системи $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$, в якому діоксид цирконію виступає в ролі рентгеновідтіняючої складової, що значно полегшує наступне лікування в стоматології. Керамічні наповнювачі у складі композиційних стоматологічних матеріалів успішно випробувані у ТОВ «ТРИ ЕЛ» (м. Харків).

Теоретичні, технологічні й методологічні розробки, які наведені в дисертаційній роботі, використовуються в навчальному процесі, як приклад технології отримання тугоплавких неметалічних матеріалів при виконанні дипломних науково-дослідних робіт на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

Особистий внесок здобувача. Усі наукові результати, які викладені в дисертації й винесені на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: планування й проведення теоретичних і експериментальних досліджень; аналіз та інтерпретація отриманих результатів; узагальнення отриманої інформації й формулювання висновків.

Внесок співавторів загальних публікацій полягав у науковому керівництві та апаратурній реалізації тонких досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на міжнародних науково-технічних конференціях: «П'ятнадцять років незалежності України ім. А.С. Бережного» (м. Харків, 2004 р.), XVI Укр. конф. з неорганічної хімії (м. Ужгород, 2004 р.), «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2004–2008 рр.), «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2004–2008 рр.), «Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения» (м. Одеса, 2004–2006 рр.), «Современное материаловедение: достижения и проблемы» (м. Київ, 2005 р.), «Перспективное направление развития науки и технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов» (м. Дніпропетровськ, 2006 р.), «Химия и химическая технология в XXI веке» (м. Томськ, Росія, 2007 р.), «Львівські хімічні читання – 2007» (м. Львів, 2007 р.), Всеукраїнська конференція

студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Київ, 2007–2008 рр.), «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2008 р.), «Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы» (м. Київ, 2008 р.), «XVII українська конференція з неорганічної хімії» (м. Львів, 2008 р.).

Публікації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 30 наукових працях, з них 15 статей у фахових виданнях ВАК України, 3 патенти України.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, 4 додатків. Повний обсяг дисертації складає 221 сторінок серед них: 33 ілюстрацій по тексту, 15 ілюстрацій на 11 окремих сторінках; 11 таблиць по тексту, 7 таблиць на 11 сторінках; 4 додатків на 46 сторінках; список використаних літературних джерел з 265 найменувань на 29 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та шляхи її досягнення, наведено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі розглянуто тенденції напрямку розвитку сучасних композиційних матеріалів, зокрема перспективних альтернативних стоматологічних матеріалів для відновлюваної стоматології. Відзначено, що головним недоліком стоматологічних матеріалів є низькі фізико-механічні показники, та досліджено способи підвищення міцностних характеристик. Наведено широкий спектр наповнювачів (природні матеріали, скло, склокерамічні матеріали, частинки металу, солі металів), які застосовуються у стоматології. Приведено основні вимоги, що висуваються до наповнювачів стоматологічних пластмас, серед яких головне місце займають вузький інтервал дисперсності, сферична форма частинок та оптична ізотропність. Розглянуто особливості різних технологій одержання керамічних наповнювачів стоматологічних матеріалів. Обґрунтовано перспективність синтезу наповнювачів за енергозберігаючою золь-гель технологією. Розглянуто сучасний стан питання про побудову системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, у якій синтезовано наповнювачі. Вивчено відомості про одержання керамічних порошків золь-гель методом у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, зокрема чистих кремнеземистих порошків, наповнювачів мулітового та мулітоцирконієвого складів.

З патентної та науково-технічної літератури виявлено, що для синтезу наповнювачів у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ за золь-гель технологією доцільно використовувати технічний аналог ТЕОС – етилсилікат та водорозчинні оксисолі металів, що дозволить досягти найбільшого ступеню однорідності золь-гель композиції та знизити температуру синтезу порошку. Керамічні наповнювачі стоматологічних композиційних матеріалів повинні мати показник

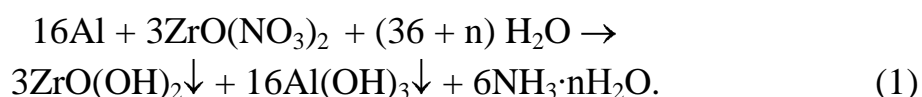
заломлення в інтервалі 1,48–1,52, дисперсність 5–10 мкм. Однак, не знайдено відомостей про способи, які б дозволили знизити робочі об'єми при синтезі наповнювачів. У літературі знайдено реакції окиснення металічного алюмінію розчином оксинітрату цирконію до гідроксидів. Проте залишаються питання: за яким механізмом здійснюється окиснення алюмінію та які фактори (концентрація, рН, температура) впливають на напрямок перебігу окисно-відновної реакції. Недослідженим у повній мірі є питання впливу передісторії гідроксидного прекурсорю на фазовий та дисперсний склад синтезованого наповнювача після термообробки. У зв'язку з вищевказаним розробка конкурентноздатного керамічного наповнювача із заданими фізико-хімічними та оптичними характеристиками є актуальною. Вирішення даного завдання можна досягти, якщо визначити шлях скорочення водних об'ємів гелевих прекурсорів керамічних наповнювачів, та дослідивши закономірності їх синтезу.

У другому розділі наведено характеристики сировинних матеріалів та обладнання, описано методики досліджень і приготування вихідних гідроксидних прекурсорів та безпосередньо золь-гель композицій. Для скорочення усадки гелю при випалі запропоновано замінити водорозчинну сіль алюмінію повністю (способи А, Б) або частково (способи С, Д) тонкодисперсним металічним алюмінієм. Запропоновані способи одержання керамічних наповнювачів у системі $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ відрізняються послідовністю введення вихідних компонентів, та механізмом старіння золь-гель композиції. При синтезі за способом А в золь гідролізованого етилсилікату вводили попередньо одержаний золь гідроксидних прекурсорів з подальшим здійсненням золь-гель переходу. Гідроксидні прекурсори одержували шляхом окиснення тонкодисперсного металічного алюмінію у розчині оксинітрату цирконію до утворення гідроксидів алюмінію та цирконію. При синтезі за способом Б у золь етилсилікату вводили тонкодисперсний металічний алюміній, а потім додавали розчин оксинітрату цирконію. При одержанні керамічних наповнювачів за способами С і Д у золь-гель композиції, які одержано за способами А і Б, додатково вводили водорозчинну сіль алюмінію.

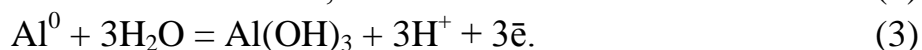
Дослідження властивостей синтезованих гелів, наповнювачів та композиційних матеріалів на їх основі здійснювали на приладах кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ», а також ХНУ ім. В.Н. Каразіна, ХГТУСА та ХНАГХ. Вивчення гелів при старінні та термообробці здійснювали з використанням диференційно-термічного методу аналізу на дериватографі ОД-103 при швидкості підйому температури 10 °С/хв. Зміну площі піків у відносних одиницях визначали, використовуючи графічний редактор та системи автоматизованого проектування. Для дослідження старіння гелів, використовували інфрачервону спекрокопію (Specord M80). Фазовий склад термооброблених порошків визначали за допомогою якісного

рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3, $\text{Cu}_{K\alpha}$ – випромінювання), а також петрографічного методів аналізу (мікроскопи МИН-8 та Olympus). Показник світлозаломлення порошків визначали імерсійним методом за допомогою мікроскопа МИН-8. Розподіл частинок за розмірами визначали за допомогою оптико-електронної системи PIMS фірми «Millipore».

У третьому розділі теоретично обґрунтовано протікання процесів утворення гідроксидних прекурсорів золь-гель композицій у системі $\text{Al-ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-ETC}$. Проведено термодинамічні розрахунки ймовірності перебігу процесу окиснення тонкодисперсного алюмінію розчином оксинітрату цирконію за реакцією



Систему $\text{Al-ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, у якій одержували гідроксидні прекурсоры, було розділено на три підсистеми: алюмінію, азоту, води, та розраховано зміну енергії Гіббса (ΔG) для кожної з підсистем та сумарних рівнянь, використовуючи стандартні методики. Окиснення алюмінію в літературі представлено реакціями:



Аналіз напрямку протікання процесів (знак ΔG) дозволив визначити механізм перетворення окисника при окисненні алюмінію. Встановлено, що всі процеси направлені в бік утворення аміаку, що підтверджує можливість протікання окисно-відновної реакції (1) з утворенням NH_3 , розчиненого у воді. Тонкодисперсний металічний алюміній окиснюють як нітрат-іони (вихідна форма окисника), так і продукти попередніх взаємодій (рис. 1) з утворенням гідроксиду алюмінію.

Досліджено вплив умов синтезу (концентрація вихідних речовин та продуктів реакції, рН, температура) на можливість утворення гідроксидних прекурсорів. В результаті проведених термодинамічних розрахунків було встановлено, що в області рН < 2 окиснення алюмінію протікає за реакцією 2 з утворенням іонів Al^{3+} . При перебігу окисно-

Рис. 1. Схема окиснення тонкодисперсного металічного алюмінію при одержанні гідроксидних прекурсорів

відновної реакції при рН > 2 окиснення алюмінію протікає за реакцією 3 з утворенням гідроксиду алюмінію.

У четвертому розділі наведено два способи одержання керамічного наповнювача та досліджено вплив на синтез технологічних факторів (концентрація, температура, термін перемішування). Експериментальні дослідження проводилися на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей та вивчено взаємозв'язок передісторії гелів та фізико-хімічних властивостей синтезованих керамічних наповнювачів після термообробки. З'ясовано вплив виду етилсилікату та виду солі цирконію на одержання гомогенної золь-гель композиції. Оптимальні склади гідроксидних прекурсорів та композицій, що одержані за способами А і Б, представлено в табл. 1.

Нетермооброблені гідроксидні прекурсори за результатами ІЧ-спектроскопії мають характеристичні смуги поглинання, які належать беміту, $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$, ZrO_2 у тетрагональній модифікації, що підтверджує попередньо зроблені висновки про окиснення алюмінію на підставі термодинамічних розрахунків.

Таблиця 1

Оптимальні склад та параметри синтезу золь-гель композицій

Композиція	Склад, мас %			Тривалість, хв	Температура, °С	Зовнішній вигляд продуктів
	Al	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Золь ЕТС-32			
ПГ 7	11,68	88,32	–	300	50	Матовий золь, що опалесцирує
А 13	7,30	55,20	37,50	30	25	Однорідний золь
Б 28	0,30	5,06	93,78	210	20	Однорідний золь з включеннями газу

Вивчення чистих водорозчинних солей цирконію та безпосередньо золь-гель композицій, які одержано з їх використанням показало, що на перебіг процесу утворення гідроксидів алюмінію та цирконію істотно впливає будова солі, а саме наявність подвійного зв'язку $>Zr=O$, в якому електронну густину зміщено на атом цирконію, тим самим кислотний залишок стає більш реакційно здатним.

Вплив виду солі цирконію в системі Al–ЕТС–сіль Zr на фазоутворення при термообробці гелів з різними носіями ZrO_2 (оксинітрат, оксихлорид, ацетат) вивчали за допомогою рентгенофазового і оптичного методів аналізу.

При використанні сульфату цирконію, як носія ZrO_2 , окиснення тонкодисперсного металічного алюмінію не спостерігалось. Застосування для синтезу ацетату цирконію призводить до коагуляції композиції після додавання золю гідролізованого етилсилікату, а термооброблений гель має вигляд порошку, що складається з агломератів чорного кольору (рис. 2).

Рис. 4. Механізм старіння золь-гель композицій при використанні етилсилікату-32 та 40

нордстрандіту, гідроксиду цирконію та опалу. Підвищення температури до 800 °С призводить до кристалізації муліту, кварцу, циркону. Аналіз ІЧ-спектрів гелів, що одержані за способом Б, дозволив виявити наявність силіманіту, гідроксиду цирконію, гідроксидів алюмінію у вигляді нордстрандіту і беміту, а також кремнеземистої фази, що складається з полікремніевої кислоти та опалу. Термообробка при 800 °С сприяє кристалізації силіманіту, гідраргиліту, циркону, ZrO_2 у тетрагональній модифікації. При цьому всі фази характеризуються низьким ступенем кристалічності (рис. 5).

а)

б)

Рис. 5. Фазоутворення при термообробці золь-гель композицій, одержаних за способами А (а) та Б (б)

При термообробці при 1200 °С досягається повна кристалізація порошків, основними фазами яких є $t-ZrO_2$, кристобаліт, муліт. Утворення муліту обумовлюється способом одержання золь-гель композицій (рис. 5). При термообробці гелів, одержаних за способом А, мулітоутворення відбувається за рахунок взаємодії Al_2O_3 і кварцу. У порошках, що одержані за способом Б, як було підтверджено термодинамічними розрахунками, в результаті взаємодії Al_2O_3 і циркону відбувається утворення муліту та диоксиду цирконію у тетрагональній модифікації.

Вплив швидкості підйому температури термообробки на синтез керамічного наповнювача заданого фазового складу вивчали за допомогою рентгенофазового методу аналізу. Було встановлено, що повільна термообробка (2 °С/хв) сприяє підвищенню виходу кристалічних фаз в композиціях. Підвищення швидкості підйому температури до 10 °С/хв сприяє отриманню найбільш однорідних за фазовим складом порошків, які представлені рентгеноаморфною матрицею з рівномірно розподіленими зародками тетрагонального диоксиду цирконію.

Проаналізовано вплив виду солі алюмінію на синтез комплексних гелів (табл. 2). Було встановлено, що найбільш однорідні композиції можна одержати, здійснюючи синтез за способом Б.

Таблиця 2

Склад комплексних гелів

Композиція

Базовий гель

Добавка солі алюмінію,
понад 100 %

А 13

Б 28

$AlCl_3$

$Al(NO_3)_3$

С 50

100

–

9,03

7,68

Д 50

–

100

9,03

7,68

С 51

100

–

18,05

–

Д 51

–

100

27,09

–

С 52

11
100
–
–
15,35
Д 52
–
100
–
26,42

Сіль алюмінію, яка вводиться додатково в реакційну суміш, піддається гідролізу, утворюючи стійкі заряджені міцели гідроксиду алюмінію, які рівномірно розподіляються відносно протилежно заряджених міцел полікремнієвої кислоти. Показано, що гідроксиди алюмінію і цирконію, одержані при окисненні металевого алюмінію, виступають як зародки кристалоутворення, тим самим знижуючи температуру термообробки.

Досліджено вплив виду солі алюмінію як додаткового носія алюмінію та встановлено, що колоїдно-хімічні особливості носіїв оксиду алюмінію, що використовуються, впливають на ступінь однорідності в золях і гелях. Встановлено, що порошок, який одержано при використанні нітрату алюмінію, має меншу кількість супутніх фаз, а значить він більш однорідний (рис. 6). Проаналізовано, як впливає на синтез заданих фаз режим термообробки. Показано, що термооброблений (при 1000 °С) порошок при низьких швидкостях підйому температури має структуру високого ступеня кристалічності. Підвищення швидкості підйому температури приводить до синтезу рентгеноаморфного наповнювача, оскільки даних умов недостатньо для початку кристалізації порошку.

Рис. 6. Фазовий склад порошків С 51 (а) та С 52 (б), термооброблених при 1000 °С зі швидкістю піднімання температури 2 °С/хв
★ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ▼ – циркон; □ – муліт; ▲ – $t\text{-ZrO}_2$

Встановлено, що розроблений спосіб дозволяє одержати наповнювачі із заданими характеристиками (фазовим та дисперсним складом, показником заломлення тощо). При цьому

Рис. 7. Втрати маси при термообробці гелів порівнянні з порошком, що одержаний за розчинною технологією (склад MZ1E40).

У п'ятому розділі приведено технологічні схеми одержання керамічних наповнювачів у системі $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ та результати експериментальних досліджень по застосуванню розроблених модифікованих наповнювачів у стоматологічних композиційних матеріалах. Було вивчено оптичні характеристики синтезованих наповнювачів (табл. 3) та встановлено, що, керуючи параметрами термообробки при синтезі порошку та вибором виду використовуваного модифікатора, можна одержати керамічний модифікований наповнювач із заданим показником заломлення в інтервалі 1,48-1,52 із кроком 0,01.

В результаті петрографічного аналізу наповнених композитів було встановлено, що розроблені наповнювачі, хоча і мають шорстку поверхню, проте добре змочуються полімером, що забезпечує гарне зчеплення наповнювача з матрицею.

Експериментальні партії розроблених наповнювачів були випробувані на ТОВ «ТРИ ЕЛ» (м. Харків). Результати випробувань наведено у таблиці 4. Порівняння характеристик композиційного матеріалу дозволило зробити висновок, що вони не поступаються закордонним композитам, та кращі за вітчизняні аналоги, а розроблені наповнювачі можуть успішно використовуватися для наповнення полімерних стоматологічних матриць.

Таблиця 3

Властивості синтезованих наповнювачів

№
Порошок
Температура синтезу, °С
Показник заломлення
Розмір, мкм

1
А 13
800
1,490
4-8

2
А 13
1000

13

1,500
5-10

3
Б 28
800
1,500
4-8

4
Б 28
1000
1,510
3-5

5
С51
800
1,485
2-4

6
С 51
1000
1,495
3-5

7
С 52
800
1,510
3-5

8
С 52
1000
1,520
3-5

Фізико-механічні властивості наповнених керамічним наповнювачем стоматологічних композиційних матеріалів

Наповнювач	Модифікатор	Ступінь наповнення, %	Властивості композиту		
			міцність на вигин, МПа	міцність при стисненні, МПа	зносостійкість, мм ³ /м
А 13	ГМА	30	118	172	0,85
		40	115	180	0,74
		50	118	196	0,69
		60	110	193	0,68
Б 28	ГМА	30	118	170	0,79
		40	110	184	0,70
		50	115	195	0,65
		60	106	190	0,59
С 51	ГМА	30	120	185	0,9
		40	120	203	0,79
		50	128	215	0,61
		60	100	210	0,61

Вивчено вплив ступеню наповнення композиційного матеріалу та встановлено, що оптимальним значенням є 50 % (з використанням модифікатору ГМА - 1,5 %), що забезпечує необхідні міцність на згин і стиснення, а також припустиму зносостійкість, та робить розроблені наповнювачі придатними для використання в складах стоматологічних композиційних матеріалів.

У додатках наведено таблиці з результатами термодинамічних розрахунків визначення зміни енергії Гіббса та програму Matcad, за допомогою якої було проведено розрахунки, технологічні інструкції на типовий процес виготовлення керамічних порошків, акти випуску та випробування експериментальних, дослідних партій керамічних наповнювачів.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених досліджень було вирішено науково-практичне завдання розробки конкурентоздатного керамічного наповнювача стоматологічних композиційних матеріалів із заданими фізико-хімічними та оптичними характеристиками.

1. Теоретично обґрунтовано протікання процесів утворення золь-гель композиції в системі Al-Zr(NO₃)₂-ЕТС, що дало змогу практично отримати перспективні керамічні наповнювачі. Виконано термодинамічний аналіз окисно-відновних реакцій у системі Al-Zr(NO₃)₂.

2. Визначено систему лінійних комбінацій реакцій взаємодії при синтезі гідроксидних прекурсорів та встановлено вплив температури, рН і концентрації вихідних і кінцевих речовин на напрямок протікання процесу окиснення тонкодисперсного металевого алюмінію. Збільшення температури та рН до 6-7 знижує ймовірність утворення гідроксиду алюмінію.

3. Визначено схему ймовірних перетворень окиснювача в розчині при одержанні гідроксидних прекурсорів. Встановлено, що тонкодисперсний алюміній окиснюють як нітрат-іони (вихідна форма окиснювача), так і продукти попередніх взаємодій з утворенням гідроксиду алюмінію.

4. Досліджено процеси золе- та гелеутворення в золь-гель композиціях $\text{Al-Zr}(\text{NO}_3)_2\text{-ЕТС}$ і їхній взаємозв'язок з формуванням фазового й дисперсного складу керамічних наповнювачів після термообробки. Встановлено вплив виду солі цирконію на одержання золь-гель композиції й термообробленого порошку. Показано, що доцільно використовувати водорозчинну сіль оксинітрату цирконію, тому що зв'язок Zr=O збільшує активність носія ZrO_2 при одержанні гідроксидів алюмінію та цирконію, а також дозволяє одержувати матеріал у вигляді «м'яких» агломератів, тим самим скорочуючи витрати на подрібнення порошку для одержання наповнювача заданої дисперсності.

5. Термодинамічно обґрунтована й експериментально підтверджена ефективність використання ЕТС-32, що забезпечує одержання золь-гель композицій в інтервалі рН 2–5. Сильнокисле середовище при використанні ЕТС-40 обумовлює утворення з гідроксиду алюмінію іонів Al^{3+} , і як наслідок, розшарування композиції.

6. Сформульовано основні закономірності формування гелевого прекурсору системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Визначено механізм старіння золь-гель композиції, який полягає в тому, що при введенні тонкодисперсного металевого алюмінію в золь етилсиликату відбувається розчинення оксидної плівки, яка покриває алюміній, кислотою-каталізатором гідролізу етилсиликату. Це прискорює процес утворення гідроксидів алюмінію та цирконію, а аміак, що виділяється при цьому, частково залишається в композиції, збільшуючи рН, та прискорює процес гелеутворення.

7. Розроблено технологію одержання керамічних наповнювачів стоматологічних композиційних матеріалів у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Визначено основні технологічні параметри синтезу наповнювача дисперсністю 4-8 мкм із заданим показником заломлення в інтервалі 1,48–1,52 із кроком 0,01. Ця технологія одержання наповнювача дозволила скоротити водні об'єми вихідних золь-гель композицій в 2–3 рази.

8. Розроблена відповідна технічна документація, випущено дослідно-експериментальні партії наповнювачів композиційних стоматологічних матеріалів, які передано в ТОВ «ТРИ ЕЛ». Теоретичні, технологічні й

методологічні розробки, які наведені в дисертаційній роботі, використовуються в навчальному процесі, як приклад технології отримання тугоплавких неметалічних матеріалів при виконанні дипломних науково-дослідних робіт на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Городничева И.В. (Шуба И.В.). Термодинамический анализ твердофазных реакций в системе $ZrO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / С.М. Логвинков, И.В. Городничева, О.Б. Скородумова, Г.Д. Семченко // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХП”, 2004. – № 32. – С. 82–85.

Здобувачем було розраховано термодинамічні характеристики даної системи та виявлено основні закономірності зміни значень енергії Гіббса.

2. Городничева И.В. (Шуба И.В.). Фазовые равновесия в субсолидусе системы $ZrO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / С.М. Логвинков, Д.А. Бражник, О.Б. Скородумова, И.В. Городничева, Г.Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2004. – № 9. – С. 9–17.

Здобувачем було розраховано значення енергії Гіббса для визначення фазових рівноваг у даній системі

3. Городничева И.В. (Шуба И.В.). Термодинамика фазовых взаимоотношений в системе $ZrO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / С.М. Логвинков, О.Б. Скородумова, И.В. Городничева, Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2004. – № 7. – С. 2–5.

Здобувачем було розраховано термодинамічні характеристики даної системи та визначено фазові взаємодії у системі.

4. Городничева И.В (Шуба И.В.). Влияние морфологии наполнителя на физико-механические свойства композиционных материалов для стоматологии / О.Б. Скородумова, М.П. Качоманова, И.В. Городничева, Я.Н. Гончаренко // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2005. – № 105. – С. 150–157.

Здобувачем було проаналізовано результати фізико-механічного дослідження композиційних матеріалів для стоматології.

5. Городничева И.В (Шуба И.В.). Физико-механические свойства композиционных материалов на основе керамического наполнителя и полимерной матрицы / О.Б. Скородумова, И.В. Городничева, М.П. Качоманова, Я.Н. Гончаренко // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХП”, 2005. – № 27. – С. 37–42.

Здобувачем було визначено властивості композиційних матеріалів та встановлено вплив на показники форми, дисперсності наповнювача та ступінь наповнення.

6. Городничева И.В (Шуба И.В.). Проблемы повышения однородности гетерогенных гелей-прекурсоров керамических порошков в системе $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ / О.Б. Скородумова, И.В. Городничева // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – № 51. – С. 174–178.

Здобувачем розроблено склади для одержання гідроксидних прекурсорів та запропоновано спосіб зменшення водного об'єму золь-гель композиції для одержання прекурсорів алюмосилікатних наповнювачів з добавкою рентгеновідтіняючого ZrO_2 .

7. Городничева И.В (Шуба И.В.). Синтез двойных соединений из гетерогенных гелей системы этилсиликат–соль металла / О.Б. Скородумова, И.В. Городничева, Я.Н. Гончаренко // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2006. – № 106. – С. 170–181.

Здобувачем було вивчено основні закономірності синтезу подвійних сполук із гетерогенних гелів.

8. Городничева И.В (Шуба И.В.). Изменение фазового состава муллитциркониевой керамики при термоциклировании / О.Б. Скородумова, С.М. Логвинков, И.В. Городничева, Н.К. Вернигора // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2006. – № 5. – С. 2–10.

Здобувачем було проаналізовано ІЧ-спектри та встановлено основні закономірності фазоутворення при термообробці.

9. Городничева И.В. (Шуба И.В.). Синтез модифицированного наполнителя в системе ЭТС–Al– $ZrO(NO_3)_2$ / И.В. Городничева, О.Б. Скородумова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск, 2007. – № 4. – С. 40–44.

Здобувачем було обрано оптимальний склад золь-гель композицій та запропоновано технологію одержання наповнювачів. Також було досліджено вплив параметрів синтезу та термообробки на фазовий склад синтезованих порошків.

10. Шуба И.В. Теоретическое обоснование получения гидроксидных прекурсоров золь-гель композиции в системе Al– $ZrO(NO_3)_2$ –ЭТС / И.В. Шуба, Л.В. Мухина, О.Б. Скородумова // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ «ХПІ», 2008. – № 13. – С. 127–132.

Здобувачем було визначено значення енергій Гіббса для реакцій, які протікають при окисненні алюмінію, визначено поведінку окисника в процесі, досліджено вплив технологічних факторів (рН, концентрація вихідних та кінцевих продуктів, температура) на одержання гідроксидних прекурсорів.

11. Шуба И.В. Изучение влияния вида этилсиликата на синтез модифицированного наполнителя с заданными характеристиками / И.В. Шуба, Л.В. Мухина, О.Б. Скородумова, Е.Е. Старолат // Вісник Національного технічного

університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ «ХПІ», 2008. – № 33. – С. 108–113.

Здобувачем було досліджено вплив виду етилсилікату на синтез порошків з заданими характеристиками, встановлено механізм старіння золь-гель композицій.

12. Шуба І.В. Дослідження впливу виду солі цирконію на синтез модифікованого наповнювача з заданими характеристиками / І.В. Шуба // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків, 2008. – № 5/4 – С. 22–25.

13. Шуба І.В. Синтез модифіцированного наполнителя мулитоциркониевого состава / И.В. Шуба, О.Б. Скородумова // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2008. – № 108. – С. 98–104.

Здобувачем було розроблено спосіб одержання керамічного керамічного наповнювача мулітоцирконієвого складу, та встановлено закономірності їх синтезу із комплексних гелів.

14. Пат. № 27899 Україна, МПК7 С 04 В 35/18. Спосіб одержання керамічного порошку / Городнічева І.В. (Шуба І.В.), Скородумова О.Б.; заявник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № 200703741; под. 04.04.2007; опубл. 26.11.2007; Бюл. № 19.

Здобувачем розроблено спосіб одержання керамічного порошку, який можна використовувати як наповнювач стоматологічних композиційних матеріалів.

15. Пат. 35256 Україна, МПК⁷ С 04 В 35/18 Спосіб одержання керамічного порошку мулітоцирконієвого складу/ Шуба І.В., Скородумова О.Б.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”.– № 200804394; Заявл. 07.04.2008; Опубл. 10.09.2008; Бюл. № 17.

Здобувачем розроблено спосіб одержання керамічного порошку мулітоцирконієвого складу, який можна використовувати як наповнювач стоматологічних композиційних матеріалів

16. Городнічева І.В (Шуба І.В.). Ультрадисперсные порошки в системе MgO–Al₂O₃–SiO₂–ZrO₂ / О.Б. Скородумова, И.В. Городнічева // Современное материаловедение: достижения и проблемы: междунар. научн.-техн. конф., 26–30 сент. 2005 г.: тезисы докл. – Киев: ИПМ, 2005. – С. 170–171.

Здобувачем досліджено особливості синтезу ультрадисперсних порошків у даній системі.

17. Городнічева І.В. (Шуба І.В.) Визначення оптимального складу при одержанні керамічного наповнювача у системі Al₂O₃–SiO₂–ZrO₂ / І.В. Городнічева, О.Б. Скородумова // Львівські хімічні читання–2007: 11 науков. конф., 30 трав.-1 червн. 2007 р.: тези доп. – Львів: ЛНУ, 2007. – С. 42.

Здобувачем запропоновано схему одержання керамічного наповнювача у даній системі та визначено вплив густини вихідного розчину оксинітрату

цирконію на синтез однорідної композиції. Встановлено механізм старіння золь-гель композиції.

18. Городничева И.В. (Шуба И.В.) Разработка способа получения модифицированного наполнителя в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ / И.В. Городничева, О.Б. Скородумова // Химия и химическая технология в XXI веке : VIII Всеросс. науч.-практ. конф. студентов и аспирантов, 24–25 апр. 2007г.: тезисы докл. – Томск, 2007. – С. 21–22.

Здобувачем встановлено, що, керуючи кінетичними параметрами здійснення золь-гель переходу та технологічними параметрами при термообробці, можна забезпечити заданий фазовий склад наповнювача.

19. Городничева И.В. (Шуба И.В.). Исследование фазообразования при термообработке золь-гель композиции системы ЭТС–Al–ZrO(NO₃)₂ / И.В. Городничева, О.Б. Скородумова, Т.Н. Апалькова // Хімія і сучасні технології: III міжн. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 22–24 травн. 2007 р.: тези доп. – Дніпропетровськ: ДВНЗ «УДХТУ», 2007. – С. 147.

Здобувачем було вивчено фазоутворення при термообробці комплексних гелів.

20. Городничева И.В. (Шуба И.В.). Перспективы использования золь-гель технологии при синтезе модифицированных наполнителей в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ / И.В. Городничева // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междун. науч.–техн. конф., 25–26 апр. 2007 г.: тезисы докл. – Харьков: Каравелла, 2007. – С. 27–28.

21. Городничева И.В. (Шуба И.В.). Определение оптимальных параметров синтеза керамического наполнителя в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ / И.В. Городничева // II Всеукр. науч.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 26–28 квітн. 2007 р.: тези доп. – Київ: НТУУ «КПІ», 2007. – С. 123.

22. Шуба И.В. Изучение зависимости носитель ZrO_2 – гомогенность золь-гель композиции системы Al–ZrO(NO₃)₂–ЭТС / И.В. Шуба // I Міжн. (II Всеукр.) конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23–25 квіт. 2008 р.: тези доп. – Київ: НТУУ «КПІ», 2008. – С. 213.

АНОТАЦІЯ

Шуба І.В. Керамічні наповнювачі на основі системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ для стоматологічних композиційних матеріалів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2009.

Дисертація присвячена розробці керамічних наповнювачів з показником заломлення в інтервалі 1,480–1,520 з кроком 0,01 і розміром частинок 4–8 мкм. Для скорочення усадки гелю при випалі запропоновано замінити водорозчинну

сіль алюмінію повністю (способи А, Б) або частково (способи С, Д) тонкодисперсним металічним алюмінієм. Термодинамічно обґрунтовано можливість синтезу гідроксидних прекурсорів. Встановлено, що для синтезу композицій доцільно використовувати оксинітрат цирконію. Досліджено вплив виду етилсилікату на одержання однорідної золь-гель композиції, та встановлено, що використання етилсилікату–40 не дозволяє отримати однорідність, оскільки сильноокисле середовище обумовлює утворення іонів Al^{3+} і як наслідок розшарування композиції. Встановлено, що на фазоутворення переважно впливає не вид вихідних матеріалів а спосіб одержання гелевих прекурсорів. Зафіксовано синтез силіманіту у гелях, які одержані за способами Б і Д. Розроблено технологію одержання керамічних наповнювачів. Одержані гелі характеризуються усадкою при випалі вдвічі меншою у порівнянні з гелями, що одержані за розчинною технологією. Випробування композиційних матеріалів на основі розроблених наповнювачів виявило можливість ефективного їх застосування для наповнення стоматологічних полімерних матриць.

Ключові слова: керамічні наповнювачі, золь-гель метод, гідроліз етилсилікату, гідроксидні прекурсоры, поліконденсація, стоматологічні композиційні матеріали.

АННОТАЦИЯ

Шуба И.В. Керамические наполнители на основе системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ для стоматологических композиционных материалов. – Рукопись

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2009.

Диссертация посвящена разработке керамических наполнителей с показателем преломления в интервале 1,480–1,520 с шагом 0,01 и размером частиц 4–8 мкм. Для сокращения усадки геля при обжиге предложено заменить водорастворимую соль алюминия полностью (способы А, Б) или частично (способы С, Д) тонкодисперсным металлическим алюминием. Термодинамически обоснована возможность синтеза гидроксидных прекурсоров. Определена схема вероятных превращений окислителя в растворе при получении гидроксидных прекурсоров. Изучено влияние температуры, рН и концентрации исходных и конечных веществ на направление протекания процесса окисления тонкодисперсного металлического алюминия. Увеличение температуры и рН снижает вероятность образования гидроксида алюминия. Установлено, что тонкодисперсный алюминий окисляют как нитрат-ионы (исходная форма окислителя), так и промежуточные формы (продукты

предыдущих взаимодействий) с образованием гидроксида алюминия. Установлено, что для синтеза композиций целесообразно использовать оксинитрат циркония. Термодинамически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования ЭТС-32, обеспечивающего получение золь-гель композиций в интервале рН 2–5. Сильно кислая среда при использовании ЭТС-40 обуславливает образование из гидроксида алюминия ионов Al^{3+} , и, как следствие, расслоение композиции. Сформулированы основные закономерности формирования гелевого прекурсора системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. Установлено, что на фазообразование преимущественно влияет не вид исходных материалов, а способ получения гелевых прекурсоров. Зафиксирован синтез силлиманита в гелях, полученных по способам Б и Д. Определен механизм старения золь-гель композиции, заключающийся в том, что при введении тонкодисперсного металлического алюминия в золь этилсиликата происходит растворение оксидной пленки, покрывающей алюминий, кислотой–катализатором гидролиза этилсиликата, что ускоряет процесс образования гидроксидов алюминия и циркония, а выделяющийся при этом аммиак частично остается в композиции, увеличивая рН, и ускоряет процесс гелеобразования. Разработаны технологии получения керамических наполнителей. Полученные гели характеризуются усадкой при обжиге вдвое меньшей по сравнению с гелями, полученными по растворной технологии. Определены основные технологические параметры синтеза наполнителя дисперсностью 4–8 мкм с заданным показателем преломления в интервале 1,48–1,52 с шагом 0,01. Испытание композиционных материалов на основе разработанных наполнителей доказали возможность эффективного их применения для наполнения стоматологических полимерных матриц.

Ключевые слова: керамические наполнители, золь-гель метод, гидролиз этилсиликата, гидроксидные прекурсоры, поликонденсация, композиционные стоматологические материалы.

THE SUMMARY

Shuba I. V. – Ceramic fillers in $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ system for stomatological composition materials. - Manuscript.

Thesis for Candidate of Technical Degree on specialty 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”.

The thesis is devoted to develop the ceramic fillers with the given refraction index in 1,480–1,520 interval with the step 0,01 and dispersity degree 4–8 mcm. For reduction the gel shrinkage during the thermal treatment it is proposed to change completely (method A, B) or particular (method C, D) the solutions of aluminum salts by fine powder of metallic aluminum. It is thermodynamically founded the possibility of hydroxide precursors synthesis. It is studied that ETS-40 using doesn't

allow to obtain the homogeneous sol-gel composition because acid medium provides for Al^{3+} ions formation and gel separation. It is established that phase formation depends on the technology of gel precursors but not on the type of aluminum salts. It is found the sillimanite synthesis in the initial gels during its ageing. The technology of ceramic modified fillers which allows to reduce the gel shrinkage twice in comparison with solution sol-gel technology has been developed. The tests of composite materials have revealed an opportunity of their effective use for stomatological polymeric matrixes.

Key words: ceramic fillers, sol-gel method, ethyl silicate hydrolysis, hydroxide precursors, polycondensation, stomatological composites.

Відповідальний за випуск
доктор технічних наук,
професор Пітак Я.М.

Підписано до друку 8.04.2009 р. Формат 60x90/16.
Папір офсетний. Друк – ризографія. Умовн. друк. арк. 0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 396

Надруковано у СПДФО Старолат В.М.
Свідоцтво серія В02 № 248113 від 14.10.1999 р.
61057, м. Харків, вул. Сумська, 4
