

TỔNG HỢP LEUCITE

Đỗ Quang Minh, Huỳnh Ngọc Minh

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 01 tháng 01 năm 2010, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 03 tháng 08 năm 2010)

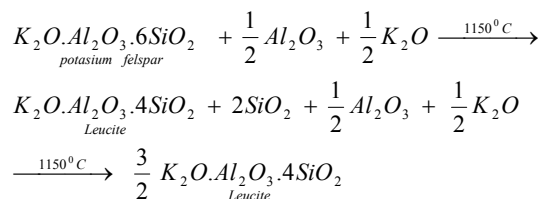
TÓM TẮT: Leucite là khoáng alumino silicat kali ($KAlSi_2O_6$) và là vật liệu hứa hẹn trong các ứng dụng nha khoa. Leucite là thành phần cơ bản làm tăng hệ số dẫn nở nhiệt của ceramic xấp xỉ hệ số dẫn nở nhiệt của kim loại [1,2,11,12]. Trong nghiên cứu này, khoáng leucite được tổng hợp bằng cách nấu chảy hỗn hợp KNO_3 , $Al(OH)_3$ và cát Cam Ranh trong ngọn lửa axetylen ở nhiệt độ $2000 - 2200^\circ C$. Các tính chất của khoáng được ghi nhận như sau: mật độ $\rho = 2,48 g/cm^3$, nhiệt độ chuyển pha $642,5^\circ C$, hệ số dẫn nở nhiệt của dạng tứ phương trong khoảng $30 - 642,5^\circ C$ là $25,9 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$, của dạng lập phương trong khoảng $642,5 - 946,8^\circ C$ là $9,3 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$.

Từ khóa: Leucite, hệ số dẫn nở nhiệt.

1. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP LEUCITE:

Leucite hình thành trong bột làm răng sứ từ nguyên liệu tràng thạch khi nung tới $1150^\circ C$ được xem như một quá trình tự nhiên [1, 18]. Chỉ trong khoảng 10 – 15 năm gần đây [3, 4, 5, 6] người ta quan tâm nhiều tới việc tổng hợp leucite từ bột các hóa chất chứa các oxit SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 theo phương pháp kết tinh từ hỗn hợp nóng chảy hoặc theo cơ chế quá trình sol – gel, bằng kỹ thuật thủy nhiệt.

Leucite luôn hình thành do tràng thạch kali phân hủy khi nóng chảy ở $1150^\circ C$. Nhược điểm của phương pháp này trước hết do nguyên liệu tràng thạch kali luôn lẫn Na, Ca tạo pha thủy tinh khi nóng chảy, vì vậy, khó thu được leucite với hàm lượng cao. Để tăng lượng leucite tạo thành, có thể bổ sung các oxit Al_2O_3 và K_2O vào phối liệu, nhằm phản ứng với SiO_2 từ tràng thạch để tạo leucite. Biến đổi có thể tóm tắt theo phương trình:

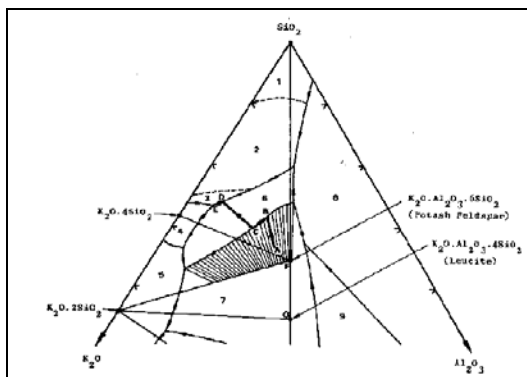


Leucite có thể tổng hợp trực tiếp bằng cách nấu chảy rồi cho kết tinh các phối liệu chứa các oxit K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 theo tỷ lệ thành phần chi ra trên biểu đồ pha hệ ba cấu từ $SiO_2 - Al_2O_3 -$

K_2O (hình 1). Phương pháp này đơn giản về nguyên tắc, nhưng khó khăn là nhiệt độ nấu chảy phối liệu rất cao mặc dù nhiệt độ kết thúc kết tinh của các điểm có thành phần trong tam

giác thành phần $KAS_4 - SiO_2 - Al_2O_3$ (hình 1) là $990^\circ C$. Hơn nữa, do pha lỏng có độ nhớt lớn, xu hướng tạo thủy tinh rất mạnh. Rất khó xác định nhiệt độ nấu chảy, nhiệt độ và thời gian

lưu phù hợp. Cũng có thể tạo phối liệu từ hỗn hợp nguyên liệu có thành phần các oxit theo hệ số tỷ lệ thành phần leucite, nấu chảy rồi làm nguội chậm để kết tinh.



Hình 1. Phân biểu đồ hệ $SiO_2-K_2O-Al_2O_3$ và vùng tạo leucite khi kết tinh [1]

1-Crystobalite; 2-Tridymite; 3-quartz;

4- $K_2O.4SiO_2$; 5- $K_2O.2SiO_2$; 6-potassium feldspar; 7-leucite; 8-mulite; 9-corundum.

Trong những năm gần đây, nhằm thu được leucite với độ tinh khiết cao, phương pháp tổng hợp trong các thiết bị thủy nhiệt (autoclave) với tác dụng đồng thời của nhiệt độ và áp suất cao được áp dụng [12,13,16]. Nhiệt độ tổng hợp thường tới $200^\circ C$ trong autoclave, thời gian lưu 2 – 3h. Sử dụng các tiền chất chứa SiO_2 ở dạng vô định hình hoặc tinh thể quartz. Tiền chất cung cấp Al_2O_3 là các dung dịch các muối sunfat như $Al_2(SO_4)_3.nH_2O$, hoặc clorua $AlCl_3$. Cũng có thể dùng cao lanh cung cấp đồng thời Al_2O_3 và SiO_2 [14]. Tiền chất cung cấp K_2O là các muối KCl , KNO_3 hoặc K_2SO_4 ... Nung các tiền chất dạng cơ – kim chứa K, Si và Al như CH_3COOK , CH_3COONa [1,17], các muối vô cơ chứa SiO_2 và Al_2O_3 cũng được quan tâm sử dụng.

Nhờ thiết bị autoclave tạo áp suất trong hơi nước bão hòa, quá trình biến đổi có thể theo cơ chế sol – gel. Sản phẩm thu được ban đầu từ nổi áp suất cao ở dạng sol, sau đó được nung lại ở nhiệt độ $900 - 1200^\circ C$ trong thời gian 2–6h để thực hiện quá trình biến đổi sol–gel. Leucite thu được có độ tinh khiết rất cao. Các oxit kiềm dễ làm bền leucite dạng lập phương [10]. Vì vậy, có thể dùng Li_2O , Cs_2O , Rb_2O hoặc CaF_2 làm chất khoáng hóa cho quá trình kết tinh.

Kỹ thuật tạo anacime ($Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) trước, sau đó thực hiện trao đổi ion Na^+ (trong anacime) với K^+ , rồi nung lại ở $1000^\circ C$ để thu leucite cũng được áp dụng [13]. Với leucite thu được theo phương pháp thủy nhiệt, nhiệt độ biến đổi thù hình lập phương thành tứ phương xảy ra ở khoảng $550^\circ C$ [3,5], trong khi trong

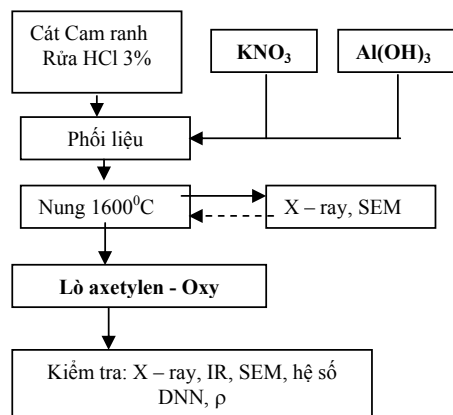
phần lớn các tài liệu, nhiệt độ này là 625°C [11].

2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Rửa sạch cát Cam Ranh bằng dung dịch axit HCl 3%. Trộn đều phối liệu gồm cát Cam ranh sạch với các hóa chất KNO_3 và $\text{Al}(\text{OH})_3$ theo tỷ lệ phần mol của các oxit như sau: $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:4$.

Khảo sát biến đổi khi nung bằng phân tích DTA và TG. Do nhiệt độ nóng chảy của leucite rất cao (1693°C), các lò điện trở khó đạt tới nhiệt độ này, ta phải dùng lò phun lửa axetylen và oxy trực tiếp, loại lò này có thể đạt nhiệt độ rất cao ($2000 - 2200^{\circ}\text{C}$). Để tránh biến đổi thành phần do các oxit bị cuốn theo hơi lửa, trước hết nung phối liệu trong lò điện tới 1600°C , sau đó nung trong lò lửa đèn axetylen – oxy tới nhiệt độ $2000 - 2200^{\circ}\text{C}$ cho chảy hoàn toàn rồi làm nguội chậm. Kiểm tra chất lượng sản phẩm thu được bằng cách xác định mật độ bằng bình picnomet, xác định khoáng bằng phân tích Rơn – ghen (XRD) và phổ hồng ngoại (IR), vi cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử

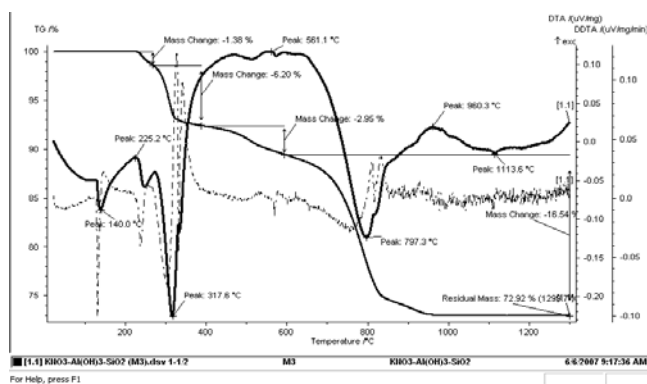
quét (SEM). Bột mịn được ép tạo mẫu, nung kết khối ở 1600°C trong 2h để xác định hệ số dẫn nở nhiệt bằng thiết bị dilatometer. Sơ đồ thí nghiệm như sau:



3. KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM

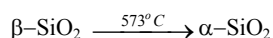
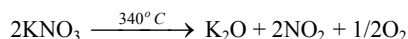
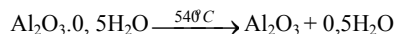
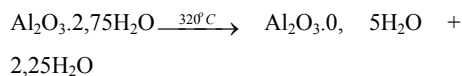
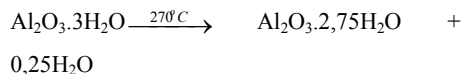
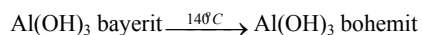
3-1-Phân tích DTA-TG:

Khảo sát những biến đổi chính khi nung phối liệu bằng phân tích nhiệt vi sai (DTA) và biến đổi khối lượng (TG) (hình 2).



Hình 2: Đường phân tích DTA, TG

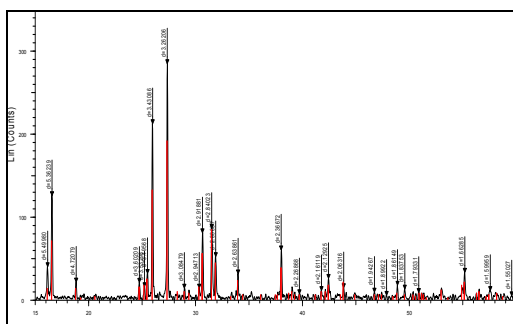
Những biến đổi chính kèm hiệu ứng thu nhiệt của $\text{Al}(\text{OH})_3$, KNO_3 và SiO_2 như sau:



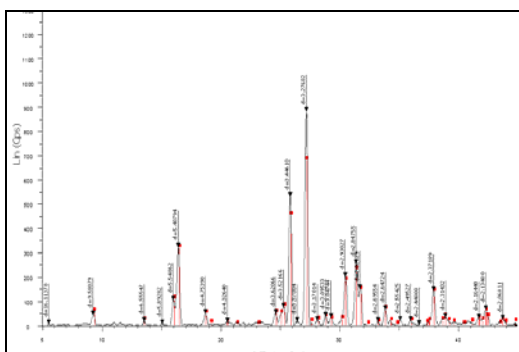
Trong khoảng $950\text{-}1300^\circ\text{C}$ có những hiệu ứng tỏa nhiệt khi trọng lượng không đổi, đặc trưng các biến đổi tạo pha tinh thể mới.

3 -2 – Phân tích X – ray :

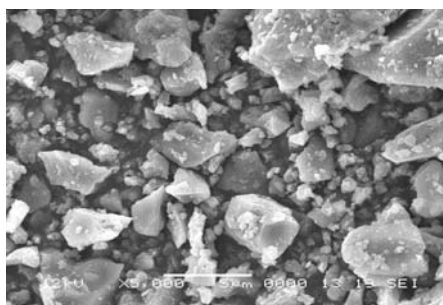
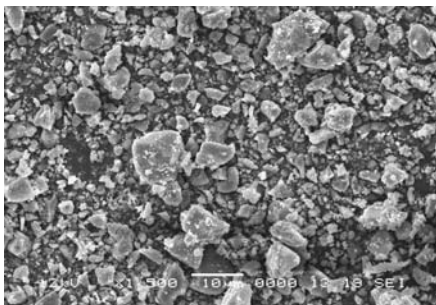
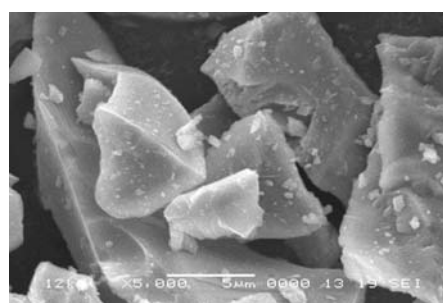
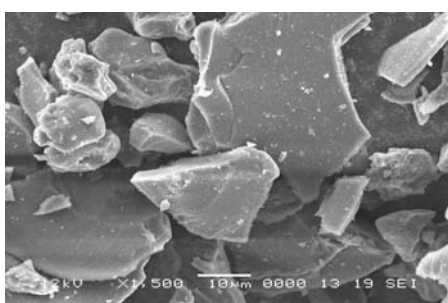
Xác định cấu trúc khoáng sau khi nung bằng phân tích nhiễu xạ Rơn-ghen (hình 3 và 4). Cả 2 mẫu nung ở 1600°C và 2000°C đều cho các đỉnh đặc trưng của tinh thể leucite tứ phương, không phát hiện thêm các tinh thể nào khác. Mẫu nung ở 2000°C cho các đỉnh có cường độ cao hơn hẳn so với mẫu nung ở 1600°C (trong cùng điều kiện, cường độ tia cực đại (ở $d=3,27$) là 900 Cps so với 300 Cps).



Hình 3. Kết quả X-Ray mẫu 1600°C



Hình 4. Kết quả X-Ray mẫu 2000°C

3 – 3 – Phân tích SEM:**Hình 5.** Ảnh SEM mẫu nung 1600⁰C**Hình 6.** Ảnh SEM mẫu nung 2000⁰C

Trên hình 5 và 6 là ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (SEM) bột các mẫu nung ở nhiệt độ 1600 và 2000⁰C với mức phóng đại khác nhau. Kết hợp với kết quả phân tích X-ray có thể khẳng định đây là những tinh thể leucite.

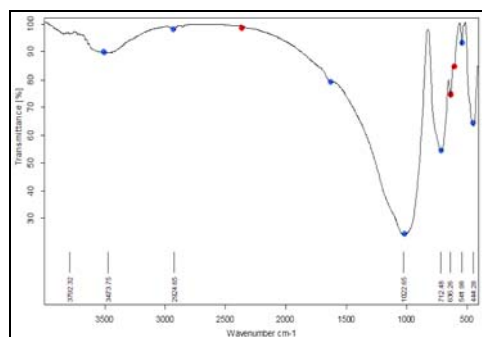
3-4-Xác định mật độ của mẫu

Xác định mật độ mẫu (theo TCVN) sau khi nung ở 1600⁰C và 2000⁰C lần lượt là: $\rho_1 = 2,47 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2 = 2,48 \text{ g/cm}^3$. Kết quả chênh lệch là không đáng kể và đều trong khoảng khối lượng

riêng của leucite (2,47 – 2,50 g/cm³) cho thấy hàm lượng tinh thể leucite tạo thành là rất cao.

3-5-Phân tích IR

Trên hình 7 là phổ phân tích hồng ngoại của mẫu nung ở 2000⁰C. Kết quả phân tích cho thấy những mũi đặc trưng cho liên kết trong khoáng leucite như (cm⁻¹): 3435, 1631, 999, 725, 542, 438 hoàn toàn tương đương với phổ mẫu chuẩn (PRUFF ID 040107).

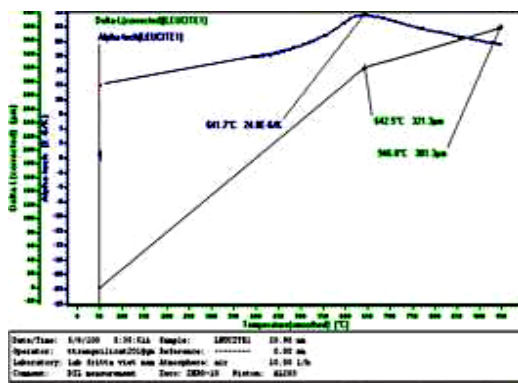


Hình 7. Kết quả phân tích IR mẫu 2000

3-5-Hệ số dẫn nở nhiệt

Xác định hệ số dẫn nở nhiệt bằng thiết bị dilatometer trong khoảng nhiệt độ 30 – 950°C (hình 8). Phân tích kết quả trên hình 8, ta thấy

hai đoạn thẳng cắt nhau tại điểm tương ứng với nhiệt độ 642,5°C, đây chính là nhiệt độ biến đổi thù hình pha tinh thể leucite từ dạng lập phương thành tứ phương.



Hình 8. phân tích hệ số dẫn nở nhiệt

Hệ số dẫn nở nhiệt trung bình của mẫu có chiều dài ban đầu L_0 trong khoảng nhiệt độ ΔT được tính theo công thức:

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

Trong khoảng 30 – 645°C hệ số dẫn nở nhiệt (dạng tứ phương) tính toán là $25,9 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$, trong khoảng 642,5–946,8 (dạng lập phương) là $9,3 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được tinh thể leucite bằng phương pháp kết tinh từ pha lỏng nóng chảy trong lò axetylen – oxy.

Tinh thể leucite ở nhiệt độ thường có dạng thù hình tứ phương có các thông số vật lý sau: mật độ $\rho = 2,48 \text{ g/cm}^3$, hệ số dẫn nở nhiệt trong khoảng nhiệt độ 30 – 642,5°C là $25,9 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$.

Trong khoảng nhiệt độ 642,5 – 946,8, tinh thể leucite ở dạng lập phương có hệ số dẫn nở nhiệt là $9,3 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$. Nhiệt độ biến đổi thù hình

leucite ghi nhận từ đường phân tích hệ số dẫn nở nhiệt là 642,5⁰C.

SYNTHESIS OF LEUCITE

Do Quang Minh, Huynh Ngoc Minh

Trường Đại học Bách khoa, VNU-HCM

ABSTRACT: *Leucite, a potassium alumino-silicate ($KAlSi_2O_6$), is a very promising material for dental applications. It was initially introduced into dental porcelain compositions to adjust the thermal expansion coefficient of the ceramic to be similar to that of metal [1,2,11,12]. The mineral leucite was synthesized by melting the mixture of KNO_3 , $Al(OH)_3$ and Cam Ranh sand in the fire of acetylene burner, which can increase the temperature to around 2000 – 2200⁰C. The obtained material has the following properties: bulk density $\rho = 2,48 g/cm^3$, phase transformation temperature at 642,5⁰C, thermal expansion coefficient in range of 30 to 642,5⁰C (of tetragonal) is $25,9 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$, in range 642,5 to 946,8⁰C is $9,3 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (of cubic).*

Keywords: *Leucite, the thermal expansion coefficient.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Gemutė Kudabienė and Anatas Sadūnas, *Synthesis and properties of feldspar ceramics designed for metal – ceramics composites*, CHEMIJA.2004, T.15,Nr.1, p.42–48.
- [2]. Jinping Yang, Jianqing Wu, Pinggen Rao, Chongfei Xin and Dongdan Chen, *The influence of nanosized leucite on dental porcelain properties*, Key Engineering Material, Vol. (2005) 280 – 285 .
- [3]. J.Maixner, A.Kloužková, M.Mrázová, M.Kohoutková, *X-ray phase analysis in leucite systems*, Z.Kristallogr.Suppl. 26 (2007) 531 – 536.
- [4]. Vladimír Šatava, Alexandra Kloužková, Dimitrij Ležal, Martina Novotná, *Leucite Porcelain*, Ceramics – Silikáty 46 (1) 37 – 40 (2002).
- [5]. M.Novotna, J.Maixner, *X – ray powder diffraction study of leucite crystallization*, Z.Kristallogr. Suppl. 23 (2006) 455 – 459.
- [6]. Shinohu Hashimoto, Fumiharu Sato, Sawao Honda, Hideo Awaji and Koichiro Fukuda, *Fabrication and Mechanical Properties of Sintered Leucite Body*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 113 [7] 488-480 (2005).

- [7]. Mohamad Atai, Esmail Yassini, Maryam Amini, David C.Watts, *The effect of a leucite – containing ceramic filler on the abrasive of dental composites*, Dental Materials 23 (2007) 1181 – 1187.
- [8]. J.R Mackert, S.S Khajotia, C.M Russell, A.L Williams, *Potential interference of leucite crystallization during porcelain thermal expansion measurement*, Dent Mater. Jan; 12(1), 8-12, 1996.
- [9]. D. M. Ibrahim and E. A. El-Meliegly, *Mica leucite dental porcelain*, British ceramic transactions Vol.100 No. 6 (260 – 264), 2001.
- [10]. Mladen Topič, Svetozar Musić, Mira Ristić and Jasenka Živko-Babić, *Study of leucite-type Glass-ceramics by Thermally Stimulated Depolarization Current*, ISSN-00111-1643, CCA 2724.
- [11]. David F. Williams, *Materials science and technology: Vol 14: medical and dental materials*, Weinheim. New York. Basel. Cambridge, 1992.
- [12]. M. Novotna, J. Maixner, V. Satava, J. Pedlikova, D. Lezal - *Crystallisation of leucite from amorphous powders obtained by hydrothermal synthesis* - Inorganic chemistry AS CR, 250 68 Czech Republic and Chemical Technology in Prague Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic.
- [13]. M. Novotna, V. Satava, J. Maixner, J. Klouzek, P. Kostka, D. Lezal - *Synthesis of leucite for application in dentistry*– Laboratory of inorganic materials, Institute of Inorganic Chemistry of AS CR and ICT Prague, CZ and Central Laboratories, Institute of Chemical Technology, Prague, CZ.
- [14]. Shinobu Hashimoto, Akira Yamaguchi, Koichiro Fukuda, Shaowei Zhang, *Low-temperature synthesis of leucite crystals using kaolin*, Materials Research Bulletin 40 (2005) 1577 – 1583.
- [15]. Yi Zhang, Jianqing Wu, Pinggen Rao, Ming Lv, *Low temperature synthesis of high purity leucite*, Material Letters 60 (2006) 2819 – 2823.
- [16]. Yi Zang, Ming LV, Pinggen Rao, Anze SHUI, Jianqing Wu, *Quantitative XRD Analysis of Hydrothermally-derived Leucite Content in Dental Porcelain Ceramics*, Journal of the Ceramic Society of Japan 115 [5] 329 – 332 (2007).
- [17]. Irma Bogdanovicienė, Audronė Jankeviciūtė, Jiri Pinkas, Aldna Beganskienė, Arvaras Kareira, *Sol – gel Syntheses and Characterization of Kalsilite type Alumosilicate*, Materials Science (Medžiagotyra) Vol.13, No 3, 2007.
- [18]. Đỗ Quang Minh, *Nghiên cứu răng sứ*, Đề tài nghiên cứu cấp Bộ B2005 – 20 – 10.