

• 研究简报 •

P₂O₅ 对 Li₂O-SiO₂-Al₂O₃-K₂O-ZnO 体系微晶玻璃析晶性能的影响

刘晓秋^{*,a} 宋文植^b 王景云^a 孙宏晨^{*,a} 杨海滨^{*,c}
邹广田^c 欧阳喈^a

(^a 吉林大学口腔医学院 长春 130041)

(^b 吉林大学中日联谊医院 长春 130031)

(^c 吉林大学超硬材料重点实验室 长春 130012)

摘要 采用差热分析、X 射线衍射及扫描电镜分析手段研究了 P₂O₅ 对 Li₂O-SiO₂-Al₂O₃-K₂O-ZnO 体系牙科微晶玻璃析晶性能的影响, 并确定了 P₂O₅ 的最适含量. 结果发现 P₂O₅ 是该玻璃体系的有效成核剂, 未添加 P₂O₅ 的玻璃体系成核密度低, 热处理后不能形成微晶体, 且主晶相为硅酸锂; 添加 P₂O₅ 使玻璃在热处理后形成以二硅酸锂为主晶相的微晶玻璃. 该玻璃体系中添加 4.5 wt% 的 P₂O₅ 可以得到较高体积含量和理想显微结构的牙科二硅酸锂微晶玻璃. P₂O₅ 含量为 6 wt% 的基质玻璃发生乳浊, 呈不透明的乳白色.

关键词 P₂O₅; 微晶玻璃; 析晶

Effect of P₂O₅ Addition on the Crystallization Properties of Li₂O-SiO₂-Al₂O₃-K₂O-ZnO Glass-Ceramic

LIU, Xiao-Qiu^{*,a} SONG, Wen-Zhi^b WANG, Jing-Yun^a SUN, Hong-Chen^{*,a}
YANG, Hai-Bin^{*,c} ZOU, Guang-Tian^c OUYANG, Jie^a

(^a School of Stomatology, Jilin University, Changchun 130041)

(^b China-Japan Union Hospital, Jilin University, Jilin University, Changchun 130031)

(^c National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract Differential Thermal Analyses (DTA), X-Ray Diffraction analyses (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to study the effect of P₂O₅ addition on the crystallization properties of dental glass-ceramics in the Li₂O-SiO₂-Al₂O₃-K₂O-ZnO glass system. It was concluded that P₂O₅ was an effective nucleating agent for this glass system. The nucleation density of this glass system was too low to form tiny crystal after heat-treatment, when it contained no P₂O₅, and the major crystal phase was lithium silicate. Adding P₂O₅ resulted in major tiny crystal phase of lithium disilicate after heat-treatment. 4.5 wt% of P₂O₅ could give high content and prospecting SEM appearance of dental lithium disilicate glass-ceramic. 6.0 wt% of P₂O₅ opacified base glass.

Keywords P₂O₅; glass-ceramics; crystallization

微晶玻璃材料是由适当组成的玻璃受控晶化制得的多晶固体^[1]. 1972 年, Crossman^[2]最早将微晶玻璃材料引入口腔修复领域. 以二硅酸锂为主晶相的微晶玻璃具有较高的机械强度, 通过调整基质玻璃的组成和结晶热

处理, 还可以获得半透明的微晶玻璃, 因此能够模拟天然牙齿的自然外观, 目前该种微晶玻璃材料 Empress II 已被应用于牙科修复领域^[3], 目前国内尚无同类产品.

在微晶玻璃的生产中, 为了创造不均匀析晶条件,

* E-mail: liuxiaoqiu_2007@yahoo.com.cn; Tel./Fax: +86-431-88796348.

Received December 29, 2006; revised April 3, 2007; accepted June 4, 2007.

吉林省科技厅(No. 20020616)资助项目.

使玻璃中产生大量均匀分布的晶核,常采用成核剂,使玻璃在热处理时出现大量的晶胚或产生分相,促进玻璃的核化^[4]. P₂O₅ 对 Li₂O•2SiO₂ 体系来说是一个有效的成核剂^[5], 本实验以 P₂O₅ 作为成核剂, 探讨 P₂O₅ 对牙科 Li₂O-SiO₂-Al₂O₃-K₂O-ZnO 体系玻璃析晶性能的影响, 以便确定合理的 P₂O₅ 含量, 为研制高性能的牙科二硅酸锂微晶玻璃提供理论和实验依据.

1 实验

拟定玻璃配方的化学组成(wt%)如表 1.

表 1 基质玻璃的配方(wt%)

Table 1 Ingredients of the base glass (wt%)

Ingredient	GP1	GP2	GP3	GP4	GP5
SiO ₂	71.0	70.7	69.7	69.3	68.6
Li ₂ O	16.9	15.9	15.3	15.3	15.2
P ₂ O ₅	0.0	1.5	3.2	4.5	6.0
Al ₂ O ₃ , K ₂ O, CeO ₂ , La ₂ O ₃ , ZnO, MgO	12.1	11.9	11.8	10.9	10.2
Sum	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

将配料加入适量无水乙醇, 湿法球磨 4 h, 然后烘干备用. 粉料倒入预热的刚玉坩埚内, 在程控电炉内 1500 °C 熔制 2 h, 然后浇模成玻璃, 经 420 °C 退火.

玻璃样品经退火后, 压碎研磨, 过 200 目筛进行差热分析, 升温速度 10 °C/min, 参比样品为 α -Al₂O₃, 测定温度范围: 25~1100 °C. 以玻璃的 DTA 曲线为参考, 确定每种玻璃的核化和晶化热处理温度和时间, 以 5 °C/min 的升温速度对玻璃进行核化和晶化热处理.

块状样品磨除表面 1 mm 厚的析晶层, 将其分别制成厚约 2 mm 的薄片, 进行晶相及其含量的测定, XRD 检测晶相的仪器为: D/max- γ A 型转靶 X 射线仪, 实验条件, 50 kV, 150 mA, CuK. 扫描速度为 0.05 (°)/s, 角度 10°~80°.

采用日本电子公司的 JXA-840 型扫描电子显微镜 (SEM) 对微晶玻璃的表面形貌进行观测. 为了更清楚地显示显微结构, 采用 3% 的 HF 溶液在超声波水浴中酸蚀表面抛光的样品 40 s, 然后在去离子水中超声波清洗 60 s, 常规喷金制样后放在显微镜下观测.

2 结果与讨论

2.1 玻璃的差热分析

本实验中 GP5 号配方玻璃在浇注时发生不均匀乳浊, 不符合对基质玻璃的要求, 因此没有测定其 DTA 曲线. GP1, GP2, GP3, GP4 四种配方玻璃的差热分析结果

如图 1 所示, 对比四种玻璃的 DTA 曲线可以发现, 随着 P₂O₅ 含量的增加, 该体系玻璃的转变和析晶温度均有所降低, DTA 曲线晶化峰值的高度和尖锐度增加, GP4 号配方玻璃析晶峰值的高度和尖锐度达到最高值. 四种配方玻璃 DTA 曲线的第一个峰应为硅酸锂(GP1, GP2, GP3)、石英(GP2, GP3, GP4)和二硅酸锂(GP1, GP2, GP3, GP4)的晶化放热峰, GP2, GP3, GP4 的第二个峰应为二硅酸锂的晶化放热峰; 根据后面的 XRD 结果 GP1 热处理后主晶相为硅酸锂, 因此该配方玻璃 DTA 曲线只有以硅酸锂为主的一个晶化放热峰.

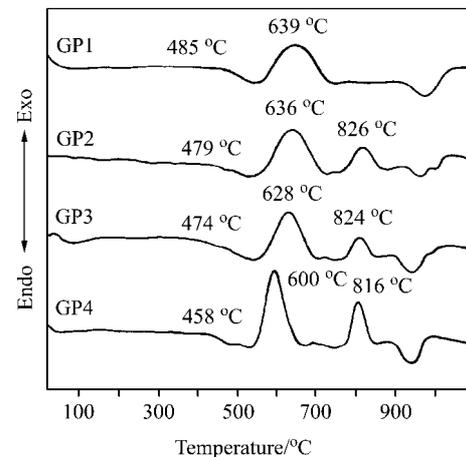


图 1 4 种玻璃的 DTA 曲线

Figure 1 DTA curves of the four glasses

以 4 种配方玻璃的 DTA 曲线为参考, 确定每种玻璃的核化和晶化热处理温度, 列于表 2,

表 2 四个样品的热处理制度

Table 2 Heat-treatment temperature and time of the four samples

Sample	Nucleation		Crystallization		
	Temperature/ °C	t/h	Temperature/ °C	t/h	Temperature/ °C
GP1	535	1	640	2	840
GP2	530	1	635	2	840
GP3	525	1	630	2	840
GP4	510	1	620	2	850

2.2 微晶玻璃的 X 射线衍射

GP1 号玻璃经 535 °C 热处理以后可见试样表面呈乳白色几乎不透明, 切断后可见试样只是表层析晶, 而玻璃内部仍然是透明的, 继续加热到 640 °C, 保温 2 h 后取出, 断面可见表面析晶层变厚, 玻璃内部出现几个散在分布的圆球状白色晶化区域, 直径约 3 mm, 球状区域之间的玻璃基体仍透明, 840 °C 再继续保温 2 h 后

试样表面和断面均没有透光区域. 对 GP1 号微晶玻璃的表面和断面分别进行 XRD 分析(图 2), 可以看到 GP1 表面两个非常强烈的衍射峰, 一个为二硅酸锂(JCPDS card #40-0376, 002 晶面), 一个为硅酸锂(Li_2SiO_3 , JCPDS card # 9-8028, 002 晶面), 还有几个衍射峰, 也符合这两个晶相, 只是相对来说衍射强度微弱. GP1 微晶玻璃断面 XRD 衍射分析证实其中晶相主要是硅酸锂, 还有少量二硅酸锂.

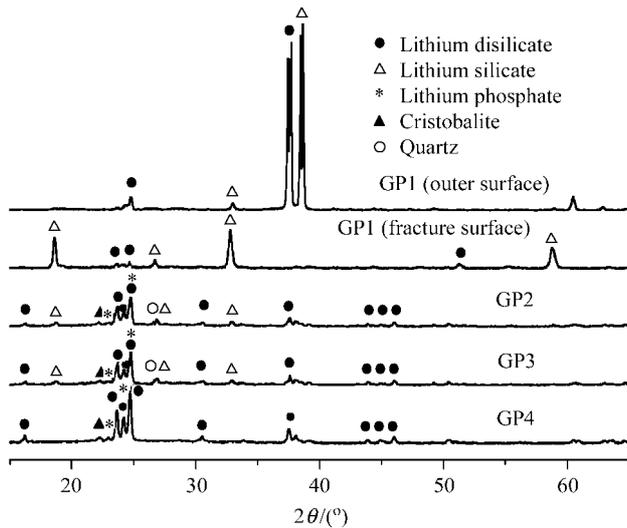


图 2 四个样品热处理后的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of the four samples after whole heat treatment

经 XRD 谱线可证实, GP2, GP3 和 GP4 微晶玻璃的晶化主相为稳定的二硅酸锂晶体(JCPDS card #40-0376), 其次还含有少量的石英(JCPDS card #33-1161)、磷酸锂(JCPDS card #40-0376)和方石英(JCPDS card #40-0376), GP2 和 GP3 微晶玻璃还含有少量硅酸锂(JCPDS card #29-0828). 根据 XRD 曲线剪纸称重法测量 GP2, GP3 和 GP4 微晶玻璃的晶体体积的百分含量, GP2 晶体含量为 39%, GP3 微晶玻璃的晶体含量为 50%, GP4 微晶玻璃的晶体含量为 67%.

P_2O_5 具有促进玻璃分相的作用, 这是它作为 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 微晶玻璃体系的成核剂的主要原因. 玻璃分相后形成两个或两个以上的非晶态相, 其本质是形成了某种稳定的分子结构基团, 并在一定的范围内富集^[6]. Warren 和 Pincus^[7]曾指出, 在玻璃网络中, 阳离子的场强越大, 对阴离子的结合力也就越强, 当阳离子的场强达到一定值时, 它们就能与网络形成体的阳离子相竞争, 最终能将一部分阳离子吸引在它们自己的周围, 形成与网络不尽相同的结构, 在宏观上表现为液-液分离的现象. P^{5+} 的场强大于 Si^{4+} , 为了降低系统自由能, P^{5+} 会从硅氧网络内分离出来, 形成富磷相; 玻璃的分相是从非

晶态转变到晶态的一个中间状态, 是促进析晶的前驱阶段^[8]. 玻璃分相后, 液滴相中为达到晶核临界尺寸所需要的活化能要比均匀结构的基础玻璃中低得多, 因而将在相当大的程度上促进液滴相中的结晶成核作用.

James^[9]观测了 P_2O_5 含量为 0 mol% 和 1 mol% 的 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 的两种玻璃分别在最大成核率所对应的温度 454 °C (P_2O_5 为 0 mol%) 和 500 °C (P_2O_5 为 1 mol%) 进行热处理后的成核状况, 含 1 mol% P_2O_5 样品的成核率为含 0 mol% P_2O_5 样品的成核率的 5000 倍. 虽然本实验因与 James 的核化时间不同, 所观察到的结果不同, 但同样说明 P_2O_5 的引入促进了 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 系玻璃的成核, 提高了成核率, 本实验中从图 3(a~d) 可以看到随着 P_2O_5 的含量增加至 4.5 wt%, 玻璃的成核率增加. 这是由于 P_2O_5 诱导了该玻璃体系的相分离, 降低了界面能所致.

此外, 在一定的加热速率下, 析晶温度 T_c 和成核密度 N 的对数呈线性反比关系^[10]: $\log N (\text{m}^{-3}\cdot\delta^{-1}) = -0.06698T_c (^\circ\text{C}) + 56.38 \pm 0.10$, 所以在实验中, 随着 P_2O_5 含量的增加, 成核密度增加, 析晶温度下降, 与 DTA 测定结果相符.

本实验中 P_2O_5 的加入使微晶玻璃从表面晶化(GP1) 为主转变到以内部晶化(GP2, GP3, GP4) 为主. Kelton^[11] 观察到在没有晶核剂的情况下, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃可以因均匀成核机制而形成内部晶化. 而 Ray^[12] 研究 DTA 方法在推测表面晶化和内部晶化的作用时, 发现 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃在没有成核剂的情况下首先以表面晶化为主, 本实验的结果与其结论相同; 本实验结果与文献 [9] 的差异有待进一步探讨. 此外随着 P_2O_5 的含量增加至 4.5 wt%, 微晶玻璃晶相组成中硅酸锂的含量逐渐减少, GP4 样品中已经没有硅酸锂相. 一个可能的原因是硅酸锂结构中的 $[\text{SiO}_2]$ 单位(硅酸锂典型的 Q^2 链形单元) 比二硅酸锂结构中的 $[\text{SiO}_4]$ 单位(Q^3 层状单元)^[13] 更易形成, P_2O_5 含量的增加降低了二硅酸锂晶体形成的界面能, 促进了它的充分形成, 抑制了链形硅酸锂的形成, 并提高了整体晶相含量, 因此为了得到整体晶化的二硅酸锂微晶玻璃, 有必要添加一定量的 P_2O_5 .

2.3 微晶玻璃的外观和显微形貌

本实验 P_2O_5 含量为 0 wt% 的 GP1 样品经成核热处理 1 h 后只观察到玻璃表面析晶, 直到 640 °C 热处理 2 h 后, 才可见透明玻璃体内有点状白色不透明析晶区域, 肉眼观经过完整热处理的 GP1 样品呈白色不透明, GP2, GP3, GP4 微晶玻璃呈乳白色, 有一定透光度, 其中 GP3 和 GP4 透光度较理想.

图 3(a~d) 分别为配方 GP1, GP2, GP3 和 GP4 玻璃经核化热处理后, 经表面抛光并酸蚀的电镜照片. 可见

球形晶核均匀分布, 配方 GP1 成核密度低, 随着 P_2O_5 含量的增加, 晶核密度提高. 图 3(e~h)分别为配方 GP1, GP2, GP3 和 GP4 玻璃经核化热处理后, 经晶化、表面抛光并酸蚀的电镜照片. 含 P_2O_5 为 0 wt% 的 GP1 微晶玻璃以表面晶化为主, 晶体以垂直于表面的方向从表面向内部生长, 晶体长度约 $500\sim 750\ \mu\text{m}$, 体部晶体的形态为球形, 由一些从球心向四周呈放射状分布的枝晶组成, 这说明未添加 P_2O_5 使得玻璃在热处理后不能形成微晶体; 此外, 在照片上可以看到孔隙和裂纹, 这是由于非晶相和晶相之间物理性能的差别以及晶化时的体积变化引起的. GP2, GP3 和 GP4 微晶玻璃为整体晶化, 晶体为板条形或棒状, GP2 样品晶体长度为 $4.5\ \mu\text{m}$,

长径比为 3; GP3 样品中晶体长度约为 $4\ \mu\text{m}$, 长径比为 8; GP4 样品晶体长度为 $4\ \mu\text{m}$, 长径比为 10. 这三个样品中的晶体均呈交错均匀排列, 其中 GP4 样品晶体排列较紧密. 随着 P_2O_5 含量的增加, 样品主晶相的形态由球晶 ($r\approx 600\ \mu\text{m}$) 变成了板条形或棒状的细微晶体.

不同的 P_2O_5 含量同样影响了二硅酸锂的晶体形态. 二硅酸锂属于层状硅酸盐结构^[4], 层内(平行于 010 面)为以 $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ 为单位形成的锯齿状的结构, 层与层之间以 Li^+ 相连, 所以层间的键强要小于层内的键强, 界面能的这种各向异性使二硅酸锂晶体生长速率在取向上具有各向异性, 本实验中随着 P_2O_5 含量的增加, 微晶玻璃中二硅酸锂晶体的直径减小, 长径比增加, 说明 P_2O_5 改

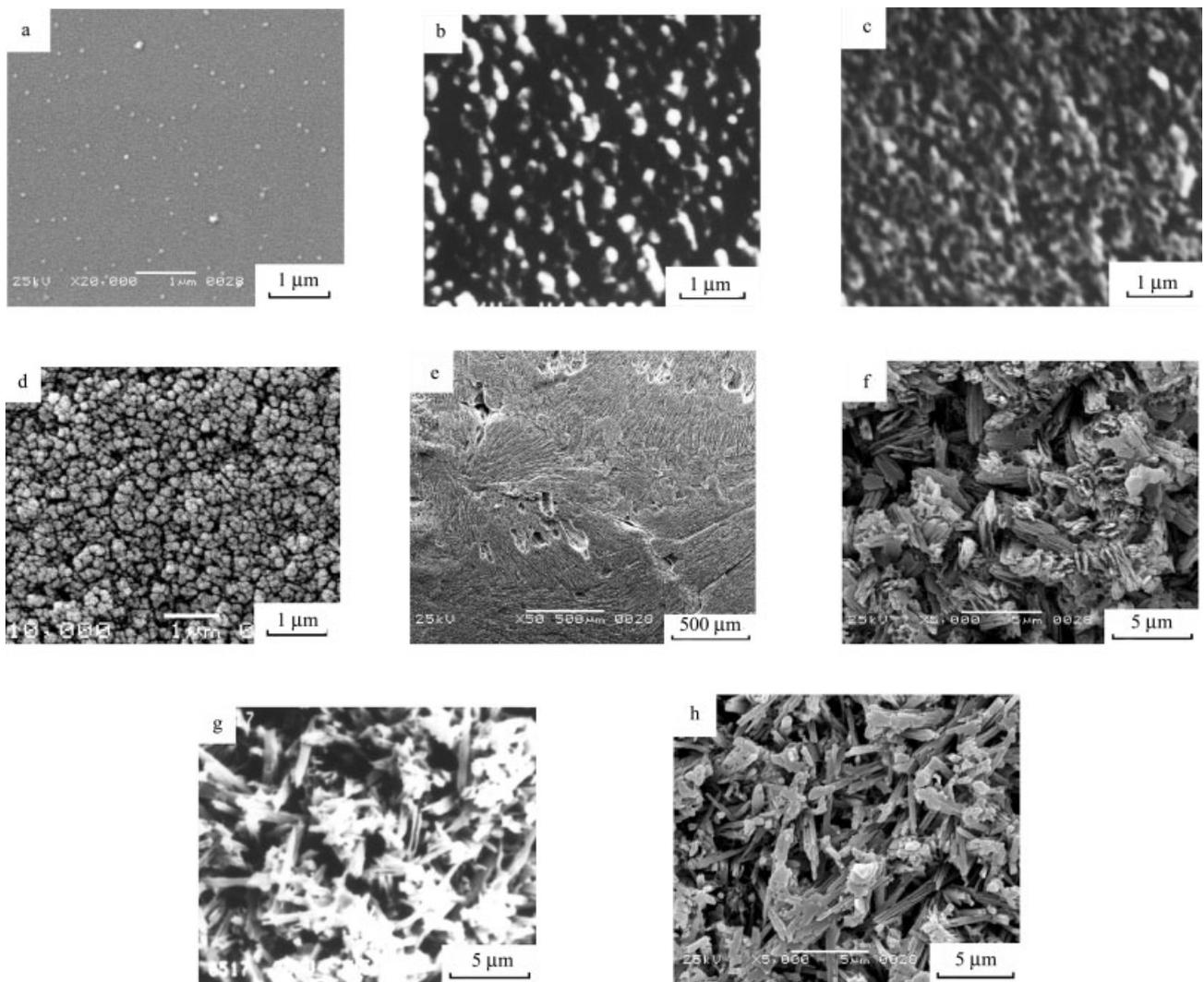


图 3 样品的 SEM 照片

(a) GP1 535 °C 热处理 1 h; (b) GP2 530 °C 热处理 1 h; (c) GP3 525 °C 热处理 1 h; (d) GP4 510 °C 热处理 1 h; (e) GP1 经过完整热处理; (f) GP2 微晶玻璃; (g) GP3 微晶玻璃; (h) GP4 微晶玻璃

Figure 3 SEM morphology of etched samples

(a) sample GP1 after heat-treated at 535 °C for 1 h; (b) sample GP2 after heat-treated at 530 °C for 1 h; (c) sample GP3 after heat-treated at 525 °C for 1 h; (d) sample GP4 after heat-treated at 510 °C for 1 h; (e) sample GP1 after whole heat-treatment; (f) glass-ceramic GP2; (g) glass-ceramic GP3; (h) glass-ceramic GP4

变了晶/液界面能,提高了二硅酸锂晶体生长速率在取向上的各向异性.晶体呈均匀交错的紧密排列,而 GP4 微晶玻璃中较高的晶体含量和长径比较大的微晶体为提高牙科二硅酸锂微晶玻璃的机械性能奠定了良好的显微结构基础^[15],在后期的科研工作中将对牙科二硅酸锂微晶玻璃的理化性能开展进一步的研究.

3 结论

本研究着重研究了 P_2O_5 含量对牙科 $Li_2O-SiO_2-Al_2O_3-K_2O-ZnO$ 系微晶玻璃材料的热处理制度、晶相、显微形貌的影响,研究结果表明:

(1) P_2O_5 能够降低微晶玻璃的成核温度和晶化温度.

(2) P_2O_5 能够有效促进微晶玻璃的成核,并且随着 P_2O_5 含量的增加,成核率升高.

(3) 不含 P_2O_5 的 $Li_2O-SiO_2-Al_2O_3-K_2O-ZnO$ 体系玻璃成核密度低,热处理后不能形成微晶体,且主晶相为硅酸锂;引入 P_2O_5 的微晶玻璃以内部晶化为主,能够形成主晶相为二硅酸锂的微晶体.

(4) 添加 6 wt% P_2O_5 的该体系玻璃发生不均匀乳浊,无法继续制备微晶玻璃.

(5) 在基质玻璃中添加 4.5 wt% 的 P_2O_5 可以使玻璃在热处理后析出较多的二硅酸锂晶体,晶体在玻璃基质中随机交错分布,晶体呈板条状,直径约为 0.5 μm ,长度约为 5 μm .

References

- 1 Mcmillan, P. W. *Glass-ceramic.*, 2nd Ed., Academic Press, London, 1979.
- 2 Crossman, D. G. *J. Am. Ceram. Soc.* 1972, 55, 446.
- 3 Schwerger, M.; Höland, W.; Frank, W.; Drescher, H.; Rheinberge, V. *Quint. Dent. Tech.* 1999, 22, 143.
- 4 Pan, S.-Q. *New Glasses*, Tongji University Press, Shanghai, 1992, 58 (in Chinese).
(潘守芹, 新型玻璃, 同济大学出版社, 上海, 1992, 58.)
- 5 Matusia, K.; Tashiro, M. *Phys. Chem. Glasses* 1973, 14, 77.
- 6 Vogel, W.; Holand, W.; Naumann, K. *Special Glasses* 1985, 2, 49 (in Chinese).
(Vogel, W.; Holand, W.; Naumann, K. 特种玻璃, 1985, 2, 49.)
- 7 Warren, B. E.; Pincs, A. G. *J. Am. Ceram. Soc.* 1940, 23, 301.
- 8 Chen, X. F.; Hench, L. L.; Greenspan, D.; Zhong, J. P.; Zhang, X. K. *Ceram. Int.* 1998, 24, 401.
- 9 James, P. F. *Advance in Ceramics*, Vol. 4, Ohion, Amer. Ceram. Soc. 1982, 1.
- 10 Wakasugi, T.; Kadoguchi, T.; Ota, R. *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 290, 64.
- 11 Kelton, K. F. *J. Non-Cryst. Solids* 1993, 163, 283.
- 12 Ray, C. S.; Ray, D. E. *Thermochim. Acta* 1996, 280/281, 163.
- 13 Holland, D.; Iabal, Y.; James, P.; Lee, B. *J. Non-Cryst. Solids* 1998, 232, 140.
- 14 Leibau, V. F. *Acta Crystallogr.* 1961, 14, 389.
- 15 Quinn, J. B.; Sundar, V.; Lloyd, I. K. *Dent. Mater.* 2003, 19, 603.

(A0612293 QIN, X. Q.; FAN, Y. Y.)