

[文章编号] 1000-1182(2006)05-0407-03

# 氧化钾的含量对牙科微晶玻璃析晶性能的影响

刘晓秋<sup>1</sup>, 宋文植<sup>2</sup>, 孙宏晨<sup>1</sup>, 杨海滨<sup>3</sup>, 邹广田<sup>3</sup>, 王景云<sup>1</sup>, 叶长丽<sup>4</sup>

(1.吉林大学口腔医院 修复科, 吉林 长春 130041; 2.吉林大学中日联谊医院 口腔科, 吉林 长春 130031; 3.吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012; 4.辽源市中心医院 口腔科, 吉林 辽源 136200)

[摘要] 目的 研究氧化钾(K<sub>2</sub>O)的含量对牙科微晶玻璃析晶性能的影响。方法 在Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO体系的基质玻璃中添加不同含量的K<sub>2</sub>O, 根据差热分析(DTA)曲线确定微晶玻璃的热处理制度, 采用X射线衍射分析和扫描电子显微镜(SEM)观测来比较不同的K<sub>2</sub>O含量对牙科Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO体系微晶玻璃析晶成分和显微结构的影响。结果 K<sub>2</sub>O的引入有助于降低玻璃基体的粘度, 促进基质玻璃的析晶。在基质玻璃中添加5.3 wt%的K<sub>2</sub>O可以使玻璃在热处理后析出较多的二硅酸锂晶体, 晶体呈板条状, 长度约为4 μm, 在玻璃基质中分布均匀。结论 添加一定量的K<sub>2</sub>O有助于提高牙科Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO体系微晶玻璃的析晶性能。

[关键词] 氧化钾; 微晶玻璃; 析晶

[中图分类号] R783.1 [文献标识码] A

Effect of K<sub>2</sub>O Addition on the Crystallization Property of Dental Glass-ceramics LIU Xiao-qiu<sup>1</sup>, SONG Wen-zhi<sup>2</sup>, SUN Hong-chen<sup>1</sup>, YANG Hai-bin<sup>3</sup>, ZOU Guang-tian<sup>3</sup>, WANG Jing-yun<sup>1</sup>, YE Chang-li<sup>4</sup>. (1. Dept. of Prosthodontics, School of Stomatology, Jilin University, Changchun 130041, China; 2. Dept. of Stomatology, China Japan Union Hospital Attached to Jilin University, Jilin University, Changchun 130031, China; 3. National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China; 4. Dept. of Stomatology, Liaoyuan Central Hospital, Liaoyuan 136200, China)

[Abstract] Objective To evaluate the effect of K<sub>2</sub>O addition on the crystallization property of dental glass-ceramics in the Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO system. Methods Different content of K<sub>2</sub>O was added into Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO glass system. The heat-treated system of the glass-ceramics was determined by differential thermal analyses (DTA), then the crystallization components and the microstructure of the glass-ceramics with different content of K<sub>2</sub>O were investigated from X-ray diffraction (XRD) analyses and scanning electron microscopy (SEM). Results Addition of K<sub>2</sub>O helped to reduce the viscosity of the glass system and improved crystallization. More lithium disilicate crystals appeared after heated-treatment of the glass system which contained 5.3wt% addition of K<sub>2</sub>O, and the homogeneously lath-shaped crystals were 4 μm in length. Conclusion Certain content of K<sub>2</sub>O can improve the crystallization property of dental glass-ceramics in the Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO system.

[Key words] K<sub>2</sub>O; glass-ceramics; crystallization

陶瓷材料有优异的美观性能和生物相容性, 它是一类金属材料和高分子材料所无法比拟的牙体、牙列缺损的修复材料<sup>[1]</sup>。微晶玻璃材料是由适当组成的玻璃受控晶化制成的由晶相和无定形基质相组成的多相材料<sup>[2]</sup>。Crossman<sup>[3]</sup>最早将微晶玻璃材料引入牙科修复领域。以二硅酸锂为主晶相的微晶玻璃具有较高的机械强度和半透明性, 目前已被应用于牙科修复领域<sup>[4]</sup>。氧化钾(K<sub>2</sub>O)作为碱金属氧化物不

仅可以降低玻璃的熔化温度, 同时也会对玻璃的析晶行为产生较大影响。本实验旨在探讨K<sub>2</sub>O对Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO体系玻璃析晶性能的影响, 以便确定合理的K<sub>2</sub>O含量, 为研制高性能的牙科二硅酸锂微晶玻璃提供理论依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 玻璃的成分和原料

以二硅酸锂为主晶相的微晶玻璃的主要成分是Li<sub>2</sub>O和SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为成核剂, 在保持其他原料基本不变的情况下调整K<sub>2</sub>O的含量, 将玻璃原料分为A、B、C、D4组(表1)。

[收稿日期] 2005-12-08; [修回日期] 2006-07-30

[基金项目] 吉林省科技厅资助项目(20020616)

[作者简介] 刘晓秋(1972-), 女, 吉林人, 主治医师, 博士

[通讯作者] 孙宏晨, Tel: 0431-8796010

表 1 基质玻璃的组成成分 (wt%)  
Tab 1 Ingredients of the base glass (wt%)

成分	组别			
	A	B	C	D
SO <sub>2</sub>	72.0	70.4	69.3	67.7
Li <sub>2</sub> O	16.1	15.6	15.3	15.0
K <sub>2</sub> O	0.0	2.8	5.3	8.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, MgO	11.9	11.2	10.1	9.3

## 1.2 玻璃的熔制

将A、B、C、D 4组配料分别加入适量乙醇，湿球磨4 h，放入烘箱中80 ℃ 烘干取出，倒入预热的刚玉坩埚内，在程控电炉内1 500 ℃ 熔制2 h，然后将澄清均匀的玻璃熔料倒入预热的石墨模具内，制成大小为1 cm×6 cm×8 cm的玻璃块，每组5枚试件，随即转入退火炉中，420 ℃ 下退火30 min。

## 1.3 差热分析和玻璃的热处理

4组玻璃样品退火后，压碎、研磨，过200目筛，取筛下料作差热分析 (differential thermal analysis, DTA) 的试样，采用热分析仪，升温速率为10 ℃/min，以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参比样品，温度范围为25~1 100 ℃。参考4组玻璃的DTA曲线和实践经验，确定它们进行核化和晶化热处理的温度和时间，以5 ℃/min的升温速度对玻璃进行核化和晶化热处理。

## 1.4 晶相的测定

采用D/max- A型转靶X射线衍射分析仪进行晶相检测，实验条件为50 kV，150 mA，铜靶Ka射线。扫描速度为0.05 °/s，角度为10°~80°。

## 1.5 微晶玻璃外观和微观结构的观测

肉眼观察4组微晶玻璃的大体结构。将玻璃试样用3%氢氟酸溶液在超声波水浴中酸蚀40 s，然后再将试样投入到去离子水的烧杯中，在超声水浴中清洗60 s，取出干燥，常规喷金制样，取试样的新鲜断面，在JXA- 840型扫描电镜上观察其显微结构。

# 2 结果

## 2.1 差热分析结果

4组玻璃的DTA曲线表明，随着K<sub>2</sub>O含量的提高，玻璃的转化温度逐渐降低。参考4组DTA曲线，确定每种玻璃的核化和晶化热处理温度 (表2)。

## 2.2 晶相的测定结果

A、B、C、D组微晶玻璃的X射线衍射分析谱线与X射线衍射卡片对照可知A、B、C组微晶玻璃的主晶相为二硅酸锂，其析晶含量分别为51%、59%和62%，D组微晶玻璃析晶的主晶相为二硅酸锂，其次还含有较多的硅酸锂，其析晶总含量为35%。

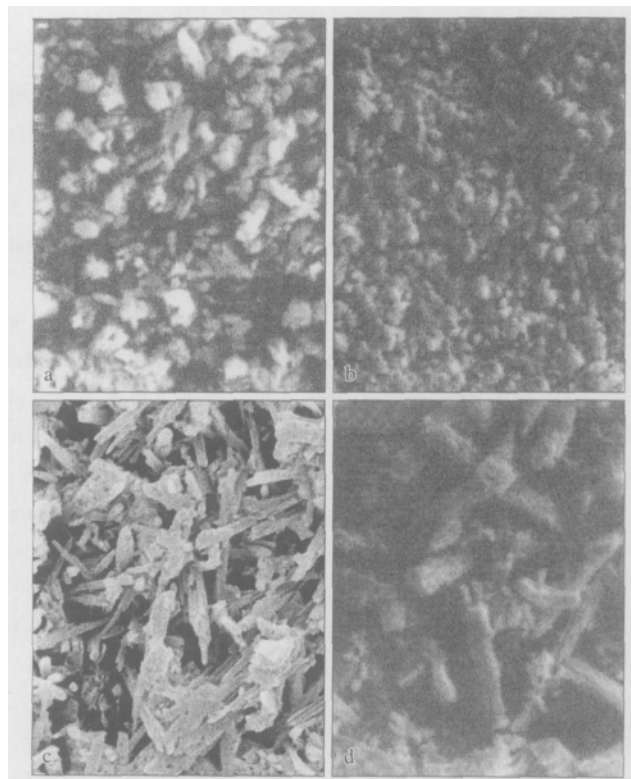
X射线衍射的结果表明K<sub>2</sub>O含量升高到8.0 wt%时，玻璃在热处理后析出并保留硅酸锂晶相。

表 2 微晶玻璃的热处理制度  
Tab 2 Heat-treatment temperature and time of the glass-ceramics specimens

组别	核化		晶化	
	温度 (°C)	时间 (h)	温度 (°C)	时间 (h)
A	530	1	610	2
B	510	1	620	2
C	510	1	620	2
D	480	1	620	2

## 2.3 微晶玻璃的外观和显微形貌

肉眼观察发现4组微晶玻璃均实现整体晶化，但A、B、D组微晶玻璃的透光性均不如C组，尤其是A组微晶玻璃几乎不透光，且表面可见裂纹。A、B、C和D组微晶玻璃的显微结构见图1。



a: A组; b: B组; c: C组; d: D组

图 1 微晶玻璃的显微结构 SEM ×5 000  
Fig 1 Microstructure of glass-ceramics SEM ×5 000

A组微晶玻璃中二硅酸锂晶体呈现短柱状或椭圆形等不规则的板条状，晶体长约1.5~2 μm，长度和直径的比值即长径比约为2~4，裂纹沿晶粒偏转。B组中二硅酸锂晶体呈致密排列的短棒状，晶体长约1 μm，长径比约为2。C组的晶体长度约为4 μm，长径比为10，晶体呈均匀交错的紧密排列。D组微晶玻璃中K<sub>2</sub>O含量较多，其中二硅酸锂晶体呈棒状，晶体长约4~6 μm，长径比约为5，晶体排列疏松。

### 3 讨论

$K_2O$ 是网络调整氧化物,它能够使连续的玻璃网络结构断裂,造成网络中键的断裂。 $K_2O$ 含量的提高可增加玻璃系统的不混溶倾向,有利于分相,因此降低成核所需的形核功<sup>[9]</sup>,使玻璃转变温度降低。

硅酸盐晶体结构的特点是普遍存在硅氧四面体结构单元<sup>[9]</sup>。在该结构单元中, $S-O$ 平均距离为0.16 nm,小于半径之和,离子键和共价键各占一半。由于中心 $S^{4+}$ 具有高的电价和低配位数,所以使得硅氧四面体结构单元之间不能以共棱和共面方式相连,如果相连,只能采取共顶方式,即共用O。当 $[O]/[S]=2$ 时,每个四面体的所有氧全为公共氧,形成架状结构;当硅酸盐结构中的 $[O]/[S]=2.5$ 时,硅氧四面体为由3个公共氧所构成的向二维空间延伸的硅氧层,形成层状结构;当硅酸盐结构中的 $[O]/[S]=3$ 时,硅氧四面体为由2个公共氧所构成的向一维空间延伸的链状结构<sup>[7]</sup>。二硅酸锂为层状硅酸盐结构,硅酸锂为链状硅酸盐结构<sup>[9]</sup>。 $K_2O$ 在熔体中以离子状态 $K^+$ 存在,高温时它们能够较自由地移动, $K_2O$ 给氧能力较强,这就提高了熔体硅氧四面体网络中的氧硅比,硅氧四面体中的非桥氧增多,使大型四面体群分解成了小型四面体群<sup>[9]</sup>。这些因素使每个硅氧四面体带2个 $Li^+$ ,使屏蔽的要求得以满足<sup>[10]</sup>,使得含较多强碱氧化物的微晶玻璃中保留了更多的硅酸锂晶体,如D号微晶玻璃样品的X射线衍射分析谱线结果。

不同的 $K_2O$ 添加量可改变微晶玻璃的外观和显微结构。A组玻璃配方中不含 $K_2O$ ,使得玻璃基体的粘度太高,因而晶化诱导的应力不能通过粘性流动得到释放,导致材料在冷却时出现裂隙。采用熔融法制备二硅酸锂微晶玻璃时,该 $Li_2O-SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-ZnO$ 体系玻璃的原料中应该引入适量的 $K_2O$ ,以便松解晶化诱导的应力,防止裂纹的出现。适量的 $K_2O$ 能促进细长板条形晶体的形成,C组微晶玻璃样品晶体长度约为4  $\mu m$ ,长径比为10,晶体呈均匀交错的紧密排列,形成了理想的显微形貌和最高的晶体含量。而较高的晶体含量和长径比较大的微晶体是牙科二硅酸锂微晶玻璃具有良好机械性能的结构基础<sup>[11]</sup>。但过多的 $K_2O$ 会导致熔体粘度降低较多,晶体生长速度加快,使晶体尺寸变大,长径比降

低,使微晶玻璃透明度降低,另一方面晶体长径比和含量的减少会降低材料的机械性能,因此添加适量的 $K_2O$ 可以得到具有理想显微结构的牙科二硅酸锂微晶玻璃。

### [参考文献]

- [1] Relly JR, Nishimura I, Campell SD. Ceramic in dentistry: Historical roots and current perspectives[J]. J Prosthet Dent, 1996, 76 (1): 18-32.
- [2] 潘守芹. 新型玻璃[M]. 上海: 同济大学出版社, 1992: 54. (PAN Shou-qin. New type of glass[M]. Shanghai: Publishing House of Tongji University, 1992: 54.)
- [3] Crossman DG. Machinable glass-ceramics based on tetrasilic mica[J]. J Amer Ceram Soc, 1972, 55 (9): 446-449.
- [4] Schweiger M, Holand W, Frank M, et al. IPS Empress<sup>2</sup>: A new pressable high strength glass-ceramic for esthetic all ceramic restorations[J]. Quint Dent Tech, 1999, 22 (3): 143-152.
- [5] 孙祥云, 秦小梅, 杨涛, 等. 含氧化锆可切削玻璃陶瓷的成分研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28 (6): 383-385. (SUN Xiang-yun, QIN Xiao-mei, YANG Tao, et al. Composition of a machineable glass ceramic containing Zirconia[J]. Rare Metal Mater Engineering, 1999, 28 (6): 383-385.)
- [6] 邱关明. 结晶化学[M]. 武汉: 华中工学院出版社, 1986: 213. (QIU Guan-ming. Crystallization chemistry[M]. Wuhan: Publishing House of Huazhong University of Technology, 1986: 213.)
- [7] 钱逸泰. 结晶化学导论[M]. 2版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999: 251. (QIAN Yi-tai. Introduction of crystallization chemistry[M]. 2nd ed. Hefei: Publishing House of University of Science and Technology of China, 1999: 251.)
- [8] Holland D, Iabal Y, James P, et al. Early stage of crystallisation of lithium disilicate glasses containing—an NMR study [J]. J Noncryst Solids, 1998, 232-234: 140-146.
- [9] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 70. (Northwest Institute of Light Industry. Technology of glass[M]. Beijing: Publishing House of Light Industry of China, 2000: 70.)
- [10] 赵前, 程金树, 武七德, 等.  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统光敏微晶玻璃低温析晶晶相的研究[J]. 武汉工业大学学报, 1996, 16 (4): 1-4. (ZHAO Qian, CHENG Jin-shu, WU Qi-de, et al. Study on crystal phase at low temperature crystallizing of  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  fotdform glass-ceramic[J]. J Wuhan University Technology, 1996, 16 (4): 1-4.)
- [11] Quinn JB, Sundar V, Lloyd IK. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics[J]. Dent Mater, 2003, 19 (7): 603-611.

( 本文编辑 王 晴 )