

# CeO<sub>2</sub> 对牙科云母玻璃陶瓷微观结构和性能的影响

孙 翔<sup>1</sup>, 陈吉华<sup>1</sup>, 李光新<sup>2</sup>, 马新沛<sup>2</sup>, 金志浩<sup>2</sup>

(1. 第四军医大学, 陕西 西安 710032)

(2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 针对添加大剂量氧化物是否会对云母玻璃陶瓷的性能产生不利影响的这一关键性问题, 运用 DTA、XRD、SEM 和机械性能测试等方法研究了添加不同的 CeO<sub>2</sub>(作为着色剂), 对氟金云母玻璃陶瓷微观结构、力学性能和可切削性能的影响。结果表明: 添加 2%~5%(质量分数, 下同)CeO<sub>2</sub> 后, 牙科氟金云母玻璃陶瓷晶体主晶相无明显改变, 晶体直径明显变大。随着 CeO<sub>2</sub> 含量的增加, 三点弯曲强度先增加后降低, 切削性能逐渐改善。在氟金云母玻璃陶瓷中添加 3% 以下的 CeO<sub>2</sub> 对材料的力学性能的提高有促进作用; 添加量过高时, 虽切削性能有所提高, 但强度和耐磨性却下降。

**关键词:** 氧化铈; 玻璃陶瓷; 氟金云母; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TG 783.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0862-04

全瓷材料具有优良的美学效果、生物相容性、耐腐蚀性、耐磨性、热稳定性成为了一类具有广泛应用前景的牙科修复材料。CAD/CAM 技术为牙科修复体的制作提供了一种全新的方法, 使自动化或半自动化制作修复体成为现实。目前, 牙科可切削陶瓷主要有以下 4 类: (1) 长石质可切削陶瓷, (2) 玻璃陶瓷, (3) 氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 陶瓷, (4) 氧化锆 (Zirconia) 陶瓷。其中云母玻璃陶瓷由于具有良好的半透明性和优异的可切削性能, 成为牙科 CAD/CAM 加工陶瓷材料研究的重点方向之一<sup>[1]</sup>。但强度不足和缺乏丰富的色彩限制了其在临床的进一步应用。目前商品化的可切削牙科云母玻璃陶瓷主要为 Dicor MGC 系列玻璃陶瓷, 其弯曲强度约为 110~150 MPa, 色彩较为单一, 需要外染色才能匹配牙齿颜色, 难以充分发挥 CAD/CAM 技术的优势<sup>[13]</sup>。为了解决这一问题, 有学者尝试向基础玻璃中添加稀土氧化物对其进行着色, 其中 CeO<sub>2</sub> 作为主要的牙着色剂而被应用, 并取得了较好的效果<sup>[2,3]</sup>。但稀土氧化物的加入可能影响玻璃陶瓷的性能, 且不同的研究, 结果不一<sup>[4-8]</sup>。改善美观性的同时如何兼顾力学性能是值得关注的问题。因此, 有必要研究稀土 CeO<sub>2</sub> 加入后对云母玻璃陶瓷结构和性能的影响, 确定其作为着色剂使用时可加入的适合剂量。

本研究以一种氟金云母玻璃陶瓷系统<sup>[9]</sup>为基础, 研究添加不同含量的 CeO<sub>2</sub> 对其微观结构和性能的影响, 为进一步进行云母玻璃陶瓷的着色研究打下基础。

## 1 实 验

选用 SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-MgO-F 系统为基础成分, 分别加入 2%、3%、4%、5% 的 CeO<sub>2</sub>, 空白对照组不加。可切削牙科陶瓷 Dicor MGC-F (Corning and Dentsply, USA) 作为阳性对照。所有原料均采用分析纯试剂引入。将称量好的配合料采用湿法球磨 4 h, 然后置于 100 °C 烘箱中, 24 h 后取出。

将已磨细且混合均匀的配合料倒入事先预热的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚中, 使用程控电炉在 1400 °C 熔融 2 h。将熔融玻璃液倒入铸铁磨具中浇铸成型。随后将玻璃块转入保温炉中, 500 °C 保温 1 h 以消除内应力。

取少量玻璃, 研磨成粉 (粉末粒度小于 74 μm) 进行差热分析, 以 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为参比样, 升温速率为 20 °C/min, 温度范围为 25~1100 °C。

将玻璃块放入电炉, 以 10 °C/min 的升温速率, 从室温升至 700 °C 保温 2 h, 随炉冷却至室温, 冷却速度约为 3~4 °C/min。

将经过热处理的各试样研磨粉碎, 进行 XRD 分析, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, Cu Kα 靶, 2θ 角范围为 20°~80°, 扫描速度为 2°/min。

热处理后的微晶玻璃试样经抛光后, 在 5% 的 HF 酸溶液中侵蚀 40 s, 清洗、干燥、喷金, 用扫描电镜观察样品的微观结构。

参照 ISO 6872 标准进行样品制备。用晶体切割机

收稿日期: 2008-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50672127)

作者简介: 孙 翔, 男, 1973 年生, 讲师, 第四军医大学口腔医院, 陕西 西安 710032; 通讯作者: 陈吉华, 教授, 电话: 029-84776329, E-mail: Jhchen@fmmu.edu.cn

加工成尺寸为 4.0 mm×1.2 mm×25.0 mm 的试样。采用万能试验机测试微晶玻璃的三点弯曲强度, 跨距 15 mm, 加载载荷 49 N, 加载速度 0.5 mm/min。抗弯强度由公式  $\sigma_{3p} = 3PL/2bh^2$  计算得出, 其中  $\sigma_{3p}$  为三点弯曲强度 (MPa),  $P$  为断裂载荷 (N),  $L$  为跨距宽度 (mm),  $b$  为试件宽度 (mm),  $h$  为试件厚度 (mm)。每组 6 个试件。

使用 HV-1000 型显微硬度计测量其维氏硬度, 加载负荷为 100 N, 持续 15 s, 每种样品取 6 个试样, 每个试样测 3 个点。

在晶体切割机上, 试件夹持固定, 测试面与刀片垂直, 在恒定速度  $R=400$  r/min 和力矩  $20\text{ cm}\times 10\text{ N}$  下, 机械切割试件, 时间为 3 min。用游标卡尺测定每个切口的深度。

将尺寸为 4 mm×20 mm 的块状试样表面抛光至镜面。磨耗实验在第四军医大学口腔医学院自行研制的磨耗试验机上进行。磨耗试验机移动距离 2 cm, 往返速率 60 r/min, 载荷为 3000 g。对磨材料采用滑石瓷。磨耗介质选用人工唾液 (配方采用 ISO/TR10271 标准)。磨耗 72 h 后, 试样经清洗、干燥测量失重。

所用测试和分析手段有: 综合热分析仪 (Setaram-TGA92, 法国); 万能测试仪 (AG-25TA, 中国); 扫描电子显微镜 (Philips XL30 FEG, 荷兰); 显微硬度计 (HXD-1000, 中国); X 射线衍射分析仪 (D/MAX-RB, 日本); 晶体切割机 (SYJ-150, 中国); 磨耗试验机 (第四军医大学口腔医院, 中国)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CeO<sub>2</sub> 添加对玻璃陶瓷晶化温度的影响

图 1 为不同 CeO<sub>2</sub> 含量玻璃陶瓷的 DTA 曲线。可见, 添加 3% CeO<sub>2</sub> 后, 与未添加组相比, 玻璃的核化温度不变, 均为 507 °C 左右, 析晶放热温度峰值由 764 °C 降低为 739 °C, 说明添加 CeO<sub>2</sub> 后, 有利于析出晶体, 而且放热峰变宽, 由此表明添加 CeO<sub>2</sub> 可以扩大基础玻璃的析晶范围。添加 5% CeO<sub>2</sub> 后, 玻璃析晶放热峰温度变为 735 °C, 核化温度升高到 514 °C, 说明添加 5% CeO<sub>2</sub> 后, 玻璃的晶体核化能力降低。析晶放热峰值减小, 表明玻璃析晶速度降低。同时, 与添加 3% CeO<sub>2</sub> 和未添加 CeO<sub>2</sub> 相比, 添加 5% CeO<sub>2</sub> 后, 玻璃的 DTA 曲线只存在 1 个明显的放热峰, 表明 CeO<sub>2</sub> 的增加可以减少析出晶相的种类, 提高主晶相的含量。为了对比不同含量 CeO<sub>2</sub> 对晶体结构和玻璃陶瓷性能的影响, 选用了 720 °C 保温 2 h 的晶化处理制度。

### 2.2 CeO<sub>2</sub> 添加对玻璃陶瓷晶相结构的影响

图 2 为不同 CeO<sub>2</sub> 含量玻璃陶瓷的 XRD 图谱。可以看出, 添加 3% CeO<sub>2</sub> 后主晶相并未改变仍为氟金云

母和硅铈矿。添加 3% CeO<sub>2</sub> 的玻璃陶瓷, 晶体衍射峰强度最高, 晶体含量最高。添加 5% CeO<sub>2</sub> 的玻璃陶瓷, 晶体衍射峰强度降低, 晶体含量降低。这主要是因为添加少量 CeO<sub>2</sub> 时, CeO<sub>2</sub> 起到了晶核剂的作用, 有利于玻璃的受控析晶和晶体长大。而过量添加 CeO<sub>2</sub> 后, 由于桥氧键含量的增加, 使玻璃的黏度增加, 不利于晶体的成核, 同时玻璃的析晶速度也降低。

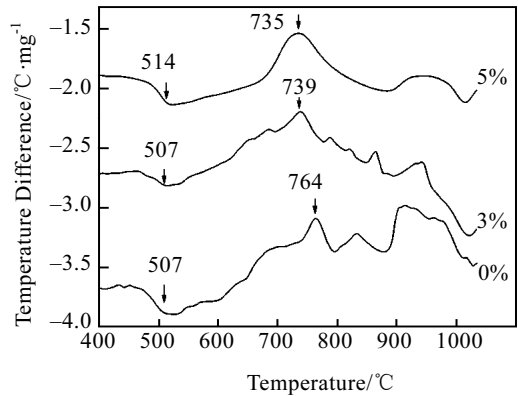


图 1 不同 CeO<sub>2</sub> 含量玻璃陶瓷的 DTA 曲线  
Fig.1 DTA curves of samples with different CeO<sub>2</sub> contents

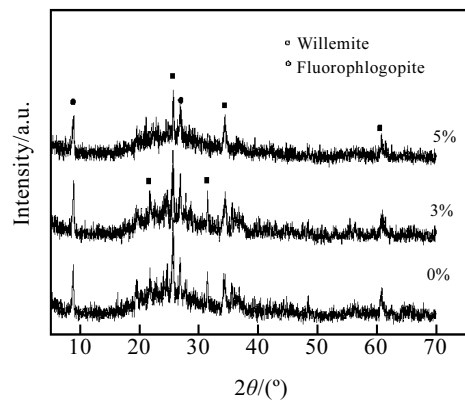


图 2 不同 CeO<sub>2</sub> 含量玻璃陶瓷的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of samples with different CeO<sub>2</sub> contents

### 2.3 CeO<sub>2</sub> 添加对玻璃陶瓷微观形态的影响

图 3 为不同浓度的 CeO<sub>2</sub> 加入后的试样的 SEM 照片。可以看出, 所有样品的晶体结构均为片状云母晶体。由图 3a 可看出, 未加 CeO<sub>2</sub> 的玻璃陶瓷晶体细小, 晶体长度为 2~3 μm, 分散均匀, 界限清楚。由图 3b 和图 3c 可以看出, 添加 2% 和 3% CeO<sub>2</sub> 后, 晶体变长, 约为 5 μm, 径厚比明显增大, 晶体间交联度有所增加, 但界限仍然清楚。由图 3d 可以看出, 晶体

间出现集束现象，晶体间交联明显增加，晶相体积分数较小。

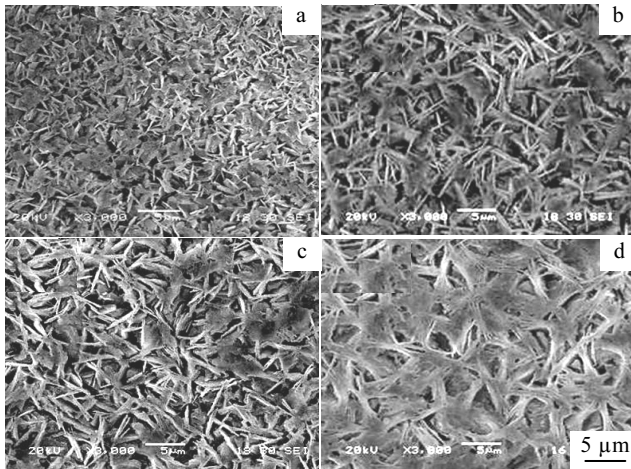


图 3 不同 CeO<sub>2</sub> 含量微晶玻璃陶瓷的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of samples: (a) without CeO<sub>2</sub>, (b) 2% CeO<sub>2</sub>, (c) 3% CeO<sub>2</sub>, and (d) 5% CeO<sub>2</sub>

### 2.4 CeO<sub>2</sub> 添加后玻璃陶瓷的三点弯曲强度、显微硬度、切削性能和耐磨性能的影响

表 1 给出了不同含量的 CeO<sub>2</sub> 的试件的三点弯曲强度、显微硬度、切削性能和耐磨性能。由表 1 可知，添加 CeO<sub>2</sub> 后，随着 CeO<sub>2</sub> 含量的增加，三点弯曲强度先增加后逐渐减小。其中，3% CeO<sub>2</sub> 加入组，玻璃陶瓷弯曲强度最高，而 5% CeO<sub>2</sub> 加入组，三点弯曲强度虽有下降，但与对照组无明显变化。

表 1 不同 CeO<sub>2</sub> 含量的玻璃陶瓷的 3 点弯曲强度、显微硬度、切削速率和耐磨换量值 ( $\bar{x} \pm Sd$ )

Table 1 Bending strength, micro hardness, machinability and wear resistance of glass ceramic with different CeO<sub>2</sub> contents

| CeO <sub>2</sub> content, ω/% | Bending strength /MPa | Micro hardness /GPa | Machinability /mm·min <sup>-1</sup> | Wear abrasion mass lose /μg·mm <sup>-2</sup> |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------------------|--|
| 0                             | 165±11                | 63.1±1.8            | 0.73±0.04                           | 4.78±0.03                                    |
| 2                             | 169±8                 | 60.6±2.3            | 1.24±0.06                           | 5.12±0.05                                    |
| 3                             | 174±7                 | 59.3±2.2            | 1.11±0.08                           | 5.68±0.04                                    |
| 4                             | 168±4                 | 65.8±2.8            | 1.35±0.04                           | 6.45±0.03                                    |
| 5                             | 162±5                 | 62.4±3.2            | 1.43±0.05                           | 7.02±0.06                                    |
| Dicor MGC-F                   | 155±7                 | 63.7±1.4            | 1.38±0.02                           | 6.69±0.02                                    |

随着 CeO<sub>2</sub> 含量的变化，微晶玻璃陶瓷的结构和性能会有所变化。微晶玻璃陶瓷的性能取决于其显微结构，而结构又取决于以下 2 个重要变量，即云母晶

体的含量和云母颗粒的径厚比<sup>[10]</sup>。较高的晶体含量和径厚比是牙科玻璃陶瓷获得良好机械性能的基础。由图 3 可以看出，在同一晶化制度下，添加 2%和 3%CeO<sub>2</sub> 后，玻璃陶瓷晶体直径明显变长，径厚比明显增加。由图 2 可以看出，添加 3%CeO<sub>2</sub> 后晶体含量最高，因此较高的晶体含量和径厚比使其弯曲强度在所有实验组中最高。而添加 5% CeO<sub>2</sub> 后，晶体大小、径厚比与 3%CeO<sub>2</sub> 组基本相同，同时晶体的交联程度增加，有利于玻璃陶瓷三点弯曲强度的增加。但晶体含量的下降，造成其弯曲强度的下降。由此导致添加 5% CeO<sub>2</sub> 后，玻璃陶瓷弯曲强度较 3%CeO<sub>2</sub> 添加组下降，但由于较高的径厚比和晶体间的交联程度，与不添加 CeO<sub>2</sub> 组无明显差别。

表 1 还给出了不同含量的 CeO<sub>2</sub> 试样的切削速率和表面硬度。由表 1 可知，随着 CeO<sub>2</sub> 含量的增加，切削速率逐渐增加。5%CeO<sub>2</sub> 组与对照组相比，切削速率明显增高。云母玻璃陶瓷的可切削程度和云母晶体的互锁程度相关。要获得良好的可切削性，晶体含量最好达到 2/3 以上<sup>[11]</sup>。径厚比越大，实现晶体互锁程度所需的晶体含量越小。随着 CeO<sub>2</sub> 添加含量的增加，云母晶体明显变大，径厚比增加，互锁程度加强，因而可加工性能增加明显。尤其是 5% CeO<sub>2</sub> 添加组，晶体的交联程度明显增加，玻璃陶瓷受到外力时，云母晶体薄弱面良好的解理特性以及多向随机分布的晶体互锁控制了裂纹方向<sup>[12]</sup>，所以其可切削性能在所有实验组中最高。

硬度是材料的重要力学参数之一，是材料抵抗局部压力而产生变形能力的表征。结果发现，添加不同含量 CeO<sub>2</sub> 后，玻璃陶瓷表面硬度先减小后增加，这与晶体含量和晶体径厚比的变化有关。有研究表明，玻璃陶瓷的显微硬度与晶体含量和径厚比成反比<sup>[11]</sup>。添加 3% CeO<sub>2</sub> 后，由于较高的晶体含量和较大的径厚比，所以其显微硬度在所有实验组中最低。但当 CeO<sub>2</sub> 添加量增至 5%时，由于晶体含量的减少，玻璃相相对增加，导致其显微硬度增加。

耐磨性是材料本身多种机械性能的综合指标，在牙科材料中具有重要意义。它与材料类型、表面粗糙度、颗粒度和微观结构等因素有很大关系，具有良好显微结构的陶瓷耐磨性较好。本研究中各处理组的表面均经过同样处理抛光，表面粗糙度基本一致。所以耐磨性应主要由微观结构决定。未添加CeO<sub>2</sub>时，云母玻璃陶瓷结构较致密、晶粒细小且均匀、缺陷少。随着CeO<sub>2</sub>添加浓度的增加而增加，晶粒变大，晶体间间隙增大。当添加量增加至5%时，晶体明显增大，并且在晶体内部出现了部分气孔，因此其耐磨性逐步降低

(如图3所示)。

Dicor MGC-F 属于 K<sub>2</sub>O-MgF<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系统, 主晶相是四硅氟云母晶体, 内含约45%的玻璃基质和55%的四硅氟云母晶体, Dicor MGC-F 云母颗粒的直径为4~5 μm<sup>[13]</sup>。该材料的综合性能与添加5%的 CeO<sub>2</sub>组相近。这可能与两者的晶粒大小和晶体百分含量相近有关。

### 3 结 论

1) 添加2%~5%CeO<sub>2</sub> 不改变氟金云母玻璃陶瓷主晶相, 但使晶体变长、变大; 三点弯曲强度先增加后减小, 可切削性能增加。

2) 在氟金云母玻璃陶瓷中添加3%以下的 CeO<sub>2</sub> 对材料的力学性能的提高有促进作用; 添加过量时, 切削性能有所提高, 但强度和耐磨性却下降。

#### 参考文献 References

- [1] Heater J C, Wook J S. *Journal of Prosthetic Dentistry*[J], 2007, 98(5): 389
- [2] Grossman D G. *US Patent*, No. 5 387 558 C03C 010/16[P], 1995
- [3] Ying Sun, Zhongyi Wang, Jiemo Tian *et al. Materials Letters*[J], 2002, 57(10): 425
- [4] Hu A M, Liang K M, Zhou F *et al. Ceramics International*[J], 2005, 31(1): 11
- [5] Mu Baichun(穆柏春), Sun Xudong(孙旭东). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2002, 12: 104
- [6] Sohn S B, Choi S Y. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2001, 282(2~3): 221
- [7] Chen Guohua(陈国华), Liu Xinyu(刘心宇). *Journal of Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2003, 18(2): 38
- [8] Wang Zhoufu(王周福), Xu Ziwei(徐自伟), Zhang Baoguo(张保国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 26(S2): 374
- [9] Ma X P, Li G X, Shen L. *J Am Ceram Soc*[J], 2003, 86: 1040
- [10] Baik D S, No K S, Chun J S *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 1997, 67(1): 50
- [11] Grossman D G. *Journal of American Ceramic Society*[J], 1972, 55(9): 446
- [12] Baik D S, No K S, Chun J S *et al. Journal of American Ceramic Society*[J], 1995, 78(5): 1217
- [13] Thompson J Y, Baynesc, Heymann H O. *J Prosthet Dent*[J], 1996, 76(6): 619

## Effect of CeO<sub>2</sub> Addition on the Property of Dental Mica Based Glass-Ceramic

Sun Xiang<sup>1</sup>, Chen Jihua<sup>1</sup>, Li Guangxin<sup>2</sup>, Ma Xinpei<sup>2</sup>, Jin Zhihao<sup>2</sup>

(1. Military Medical University, Xi'an 710032, China)

(2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** To evaluate the effect of CeO<sub>2</sub> on the microstructure and property of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-F system, 2wt%, 3wt%, 4wt%, 5wt% CeO<sub>2</sub> were added respectively. Crystallization behaviors, crystalline phases, microstructures of the glass-ceramics with various compositions were investigated by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron micro scope (SEM) analysis. Three-point bending strength, micro hardness, machinability and wear abrationlosing weight were also measured. The results revealed that the main crystalline phase of glass ceramics wasn't changed, but the aspect ratio of mica crystals increased upon adding CeO<sub>2</sub>. With increasing of the CeO<sub>2</sub> content, the three-point bending strength firstly increased and then decreased, microhardness firstly decreased and then increased, wear resistance decreased and machinability increased obviously. The addition of 3% CeO<sub>2</sub> enhanced bending strength of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-F glass-ceramics at the same time could give appropriate color similar to teeth. The excessive addition would be unbeneficial to improving of bending strength and wear resistance.

**Key words:** glass-ceramics; CeO<sub>2</sub>; fluorphlogopite; microstructure; bending strength

Biography: Sun Xiang, Lecturer, Department of Prosthodontics, School of Stomatology, Fourth Medical Military University, Xi'an 710032, P.R. China; Corresponding Author: Chen Jihua, Professor, Tel: 0086-29-84776329, E-mail: Jhchen @fmmu.edu.cn