

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA**

**HUỲNH NGỌC MINH**

**ẢNH HƯỞNG CỦA  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT  
CỦA GỐM THỦY TINH HỆ LITHIUM DISILICATE  
DÙNG TRONG NHA KHOA**

Ngành: Kỹ thuật Vật liệu  
Mã số ngành: 62.52.03.09

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ**

**TP. HỒ CHÍ MINH - NĂM 2021**

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn 1: PGS.TS. **ĐỖ QUANG MINH**

Người hướng dẫn 2:

Phản biện độc lập 1:

Phản biện độc lập 2:

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại

.....  
.....

vào lúc          giờ          ngày          tháng          năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

## MỞ ĐẦU

Hiện nay, các vấn đề trong lĩnh vực chăm sóc sức khỏe, thẩm mỹ đang thu hút mạnh mẽ sự quan tâm của các nhà khoa học. Vật liệu nha khoa sẽ là mảng vật liệu rất quan trọng trong hiện tại và tương lai. Gốm thủy tinh (GTT) là vật liệu gốm tạo thành từ thủy tinh được kết tinh có điều khiển, có cấu trúc vi mô gồm các tinh thể nhỏ mịn phát triển đồng đều trong toàn khối, hầu như không có lỗ xốp, có độ bền cao và có thể đạt được các tính chất mong muốn. Gốm thủy tinh lithium disilicate (thành phần tinh thể chính:  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  hay  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  viết tắt  $\text{LS}_2$ ) là một trong những vật liệu thế hệ mới trong lĩnh vực phục hình nha khoa toàn sứ nhờ độ bền uốn cao và khả năng tạo hình chi tiết răng bằng kỹ thuật nung ép nóng. Ngoài các yêu cầu về tính chất cơ lý hóa sinh phù hợp cho mục đích sử dụng, vật liệu gốm nha khoa phục hồi cần thỏa mãn các đặc tính quang, thẩm mỹ khi thay thế răng tự nhiên. Trong thành phần GTT  $\text{LS}_2$  có chứa một lượng nhỏ các oxyt nguyên tố hiếm ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ...) đóng vai trò chính là chất tạo màu và chất tạo phát huỳnh quang, làm tăng chiết suất của pha nền thủy tinh... Bên cạnh đó, chúng sẽ ảnh hưởng đến quá trình kết tinh tạo GTT và làm thay đổi các tính chất của vật liệu. Việt Nam hiện là một trong những quốc gia đứng đầu trên thế giới về tài nguyên đất hiếm, thế nhưng công nghiệp đất hiếm Việt Nam ít có điều kiện để nghiên cứu phát triển do chưa đầu tư nhiều cho mảng khoa học công nghệ này. Mặt khác, nhu cầu sử dụng GTT nói chung và GTT  $\text{LS}_2$  nha khoa nói riêng là rất lớn nhưng chưa được nghiên cứu và ứng dụng sản xuất tại Việt Nam. Mặc dù là loại vật liệu có nhiều tính năng vượt trội nhưng khá mới, đòi hỏi trình độ công nghệ cao, cần có sự hiểu biết sâu về bản chất và công nghệ chế tạo. Trong luận án, hai oxyt nguyên tố hiếm  $\text{CeO}_2$  (0-2%kl),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0-1%) lần lượt được thêm vào thành phần gốm thủy tinh lithium disilicate hệ  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  để nghiên cứu ảnh hưởng đến sự kết tinh và các tính chất của gốm thủy tinh hệ lithium disilicate dùng trong nha khoa. Kết quả nghiên cứu cùng với các luận chứng sẽ đóng góp những dữ liệu khoa học và quy trình nghiên cứu chế tạo vật liệu hiện đại GTT  $\text{LS}_2$  có sử dụng các nguyên tố hiếm.

## **Những nội dung nghiên cứu được trình bày trong luận án:**

11. Nghiên cứu GTT LS<sub>2</sub> hệ cơ sở 5 cấu tử Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mẫu không chứa nguyên tố hiếm) tạo hình ép nóng, thỏa yêu cầu cơ lý hóa theo tiêu chuẩn “ISO 6872-2015 - vật liệu gốm nha khoa”. Bao gồm: Nghiên cứu động học kết tinh và cơ chế kết tinh, lựa chọn chế độ nhiệt để chế tạo GTT LS<sub>2</sub> tạo hình ép nóng phù hợp, đánh giá khả năng hoạt tính sinh học của vật liệu GTT LS<sub>2</sub> (phương pháp ngâm trong dung dịch SBF).

2. Đánh giá ảnh hưởng của các oxyt NTH CeO<sub>2</sub> (0,5%, 1%, 1,5%, 2% kl), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,25%, 0,5%, 0,75%, 1% kl) đến chế độ nhiệt để hình thành GTT, từ đó xác lập quy trình chế tạo GTT LS<sub>2</sub> tạo hình ép nóng dùng trong nha khoa.

3. Đánh giá ảnh hưởng của CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến sự kết tinh, thành phần pha, vi cấu trúc của hệ GTT.

4. Đánh giá ảnh hưởng của CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến các tính chất của hệ GTT nghiên cứu.

Tính mới của đề tài thể hiện qua việc nhu cầu sử dụng gốm nha khoa và GTT LS<sub>2</sub> nha khoa nói riêng là rất lớn nhưng chưa được nghiên cứu và ứng dụng sản xuất tại Việt Nam. Việt Nam hiện đứng thứ 3 trên thế giới về tài nguyên đất hiếm nhưng công nghiệp đất hiếm ít phát triển. Nhiều tài liệu về vai trò của thành phần NTH pha tạp trên nhiều loại vật liệu khác nhau nhưng không tìm thấy các công bố về ảnh hưởng của oxyt NTH CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên hệ GTT LS<sub>2</sub> một cách đầy đủ. Kết quả nghiên cứu của luận án nhằm đóng góp cơ sở khoa học cho việc nghiên cứu phát triển và sản xuất loại vật liệu này.

### ***Bố cục của luận án:***

- Mở đầu
- Chương 1: Tổng quan
- Chương 2: Thực nghiệm và phương pháp
- Chương 3: Kết quả và bàn luận
- Kết luận
- Danh mục công trình đã công bố
- Tài liệu tham khảo
- Phụ lục

# CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

## 1.1. Vật liệu gốm y sinh và gốm nha khoa

Vật liệu gốm y sinh là các loại vật liệu gốm dùng trong y và sinh học. Ứng dụng cụ thể của các vật liệu này rất đa dạng từ việc làm các dụng cụ y khoa đến các bộ phận thay thế trong cơ thể sống. Để vật liệu y sinh có chất lượng tốt (đặc biệt khi sử dụng cấy ghép), chúng cần thỏa mãn một số yêu cầu cơ lý cũng như sinh học.

Trong lĩnh vực nha khoa, cần phân biệt hai nhóm vật liệu chính: Nhóm vật liệu dùng cho mục đích cấy ghép (implant) và nhóm vật liệu dùng trong phục hình nha khoa (restoration) được minh họa ở Hình 1-2.

Có sự khác nhau rõ rệt về môi trường ứng dụng, các đặc tính của từng nhóm cũng như yêu cầu về tính tương thích sinh học và cao hơn là khả năng hoạt tính sinh học.



Hình 1-2 Vật liệu cấy ghép và vật liệu gốm nha khoa phục hồi

Vật liệu nha khoa dùng trong phục hình có những yêu cầu cao về tính chất hóa học, cơ học, lý học và sinh học. Vật liệu phải chịu được các ứng suất và lực kéo tác động lên trong suốt quá trình sử dụng cũng như là sự ăn mòn của môi trường miệng. Hơn nữa, vật liệu nha khoa còn phải mô phỏng được hầu hết các vẻ ngoài của răng tự nhiên cả về màu sắc lẫn tính trong mờ, phát huỳnh quang và có thể chế tạo dễ dàng thành các chi tiết thay thế.

## 1.2. Sự kết tinh của thủy tinh và vật liệu gốm thủy tinh lithium disilicate

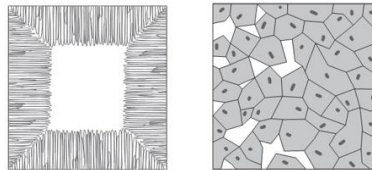
Thủy tinh vô cơ có thể được định nghĩa là chất rắn vô định hình, nhận được bằng cách làm quá lạnh hỗn hợp vô cơ nóng chảy đến trạng thái rắn mà không kết tinh.

Do dự trữ năng lượng của vật chất ở trạng thái thủy tinh cao hơn trạng thái tinh thể nên thủy tinh không bền nhiệt động. Trong điều kiện thuận lợi, vật chất thủy

tinh có khuynh hướng kết tinh để chuyển về trạng thái tinh thể. Quá trình kết tinh gồm hai giai đoạn: giai đoạn tạo mầm (tích tụ và sắp xếp có trật tự các vùng có kích thước  $r$ ) và giai đoạn phát triển tinh thể:  $r > r^*$  ( $r^*$ : kích thước tối thiểu có khả năng phát triển thành tinh thể).

Gốm thủy tinh (GTT) là vật liệu gồm tạo thành từ thủy tinh được kết tinh có điều khiển. Sự kết tinh định hướng này được thực hiện bằng cách xử lý nhiệt thủy tinh có thành phần thích hợp và có chứa các thành phần làm tăng cường quá trình kết tinh: tinh thể kết tinh lại từ pha thủy tinh gốc dạng hạt mịn (cỡ  $1\mu\text{m}$ ), phân bố đều (tỉ lệ pha tinh thể có thể từ 0,5 - 99,9% thể tích). Vật liệu hầu như không có lỗ xốp, độ bền cơ rất cao (gấp 2 – 4 lần thủy tinh gốc). GTT là sản phẩm đặc biệt kết hợp được ưu điểm của vật liệu gốm (các tính chất đặc biệt của mỗi loại tinh thể) và thủy tinh (trạng thái dẻo ở nhiệt độ cao, khả năng tạo được hình dạng phức tạp) [33].

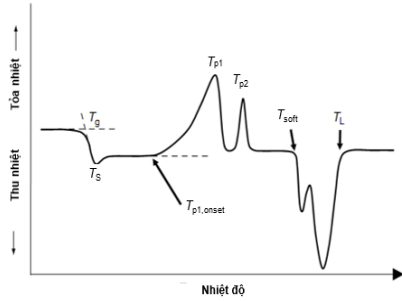
Thủy tinh có thể kết tinh theo hai cơ chế là kết tinh bề mặt và kết tinh từ bên trong khối thủy tinh.



Hình 1-13 Minh họa sự kết tinh bề mặt và kết tinh thể tích của thủy tinh [33]

Các kỹ thuật phân tích nhiệt như nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC) hay phân tích nhiệt vi sai (DTA) rất hữu dụng cho việc nghiên cứu động học kết tinh bằng phương pháp đẳng nhiệt hoặc phi đẳng nhiệt. Hình 1-17 biểu diễn đường cong DTA điển hình của thủy tinh vô cơ [39], cho thấy dạng hình học của đường cong cần thiết để xác định nhiệt độ đặc trưng của thủy tinh như nhiệt độ chuyển pha thủy tinh ( $T_g$ ), nhiệt độ biến mềm ( $T_s$ ). Các đỉnh tỏa nhiệt kết tinh  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}, \dots$  (nếu có hai hay nhiều pha tinh thể), sau đó là các đỉnh thu nhiệt tương ứng với

các quá trình nóng chảy các tinh thể với nhiệt độ bắt đầu nóng chảy  $T_{soft}$ , nhiệt độ kết thúc  $T_L$  (nóng chảy hoàn toàn).

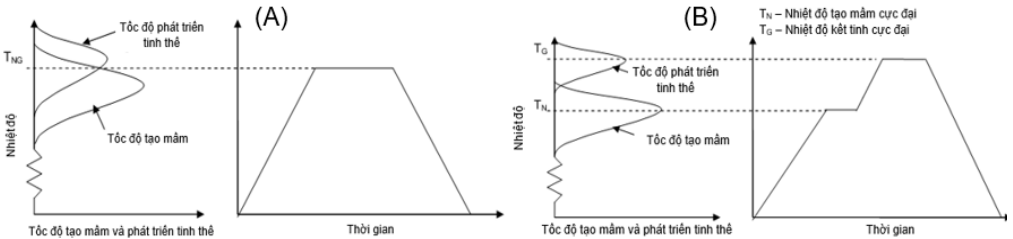


Hình 1-17 Đường cong DTA điển hình của thủy tinh vô cơ và các điểm nhiệt độ đặc trưng của thủy tinh [39]

Nghiên cứu động học kết tinh bằng phương pháp phi đẳng nhiệt nhanh và dễ dàng hơn phương pháp đẳng nhiệt [32, 38, 44]. Trong phương pháp phi đẳng nhiệt, mẫu thủy tinh được

nung nóng với các tốc độ gia nhiệt không đổi  $\alpha$  đến nhiệt độ  $T$ . Sự kết tinh xảy ra trong quá trình phân tích nhiệt DTA hoặc DSC. Nhiều nhà nghiên cứu [45–47] đã đề xuất các phương trình khác nhau để xác định các thông số động học kết tinh và hầu hết được dựa trên sự thay đổi của đỉnh kết tinh tỏa nhiệt có liên quan trực tiếp đến các tốc độ gia nhiệt được sử dụng trong thí nghiệm.

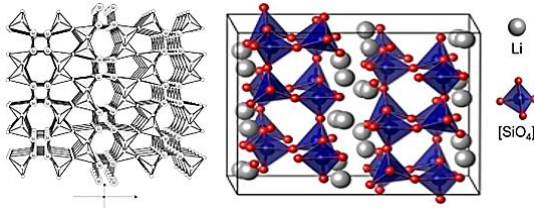
Có thể điều khiển chế độ nhiệt kết tinh theo hai kiểu: một giai đoạn và hai giai đoạn (Hình 1-20).



Hình 1-20 Chế độ nhiệt điều khiển kết tinh theo hai kiểu : (A) một giai đoạn và (B) hai giai đoạn.

Quá trình xử lý nhiệt hai giai đoạn có ưu điểm vượt trội hơn so với một giai đoạn, vì tạo điều kiện cho tinh thể tạo thành và phát triển tốt hơn. Do đó trong luận án này, quá trình xử lý nhiệt để kết tinh tạo GTT theo hai giai đoạn được lựa chọn áp dụng.

Tinh thể lithium disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  hay  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  viết tắt  $\text{LS}_2$ ) là một phyllosilicate hệ trục thoi (orthorhombic) có cấu trúc lớp đã tạo nên tính chất cơ học tuyệt vời cho gốm thủy tinh hệ  $\text{LS}_2$ .



Hình 1-22 Minh họa cấu trúc lớp của tinh thể lithium disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  hay  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) [45–47]

Theo Holand và Beall [33], để chế tạo GTT  $\text{LS}_2$ , có thể lấy thủy tinh có thành phần tỷ lệ lượng  $\text{LS}_2$  làm thành phần cơ sở ban đầu. Từ thành phần cơ sở, có thể bổ sung các hóa chất hoặc các nguyên liệu cung cấp thành phần dạng khoáng như tràng thạch kali (10 – 20 %kl thủy tinh), tràng thạch canxi, cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ), wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ),  $\beta$  – spodumene ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ), ... để tạo các hệ đa cấu tử [33, 48, 52] nhằm thay đổi cấu trúc và tính chất của GTT, phù hợp nhu cầu sử dụng. Pha tinh thể chính vẫn là  $\text{LS}_2$ . Các phụ gia thêm vào thành phần của gốm nha khoa là các chất trợ chảy, tác nhân tạo mầm, chất tạo màu cũng như là tính phát huỳnh quang.

GTT  $\text{LS}_2$  với pha tinh thể có thể chiếm đến 80% thể tích [33, 56] có cấu trúc đặc biệt trong đó chứa nhiều tinh thể dạng tấm phẳng hoặc dạng sợi liên kết đan xen vào nhau và định hướng bất kì trong không gian. Cấu trúc của những tinh thể này giúp triệt tiêu sự lan truyền các vết nứt. GTT  $\text{LS}_2$  thường có độ trong mờ tốt và không có hiện tượng thiên tích xảy ra (đặc do có sự phân tách pha vô định hình - vô định hình) trong phần thủy tinh còn lại của sản phẩm GTT nên vật liệu này có thể được sử dụng cho các lớp phủ thẩm mỹ trong phục hình răng, sử dụng trong vật liệu trám glass-ionomer (composite vô cơ-hữu cơ). Ngoài ra, vật liệu này dùng được cho nhiều chức năng khác nhau từ làm lớp mặt đến chế tạo cấu trúc nguyên khối một hoặc nhiều đơn vị (cầu răng) mà có thể phủ hoặc không cần phủ các lớp mặt.



GTT có thể tạo hình từ dạng bột hay dạng nguyên khối (thời phôi) thành các chi tiết thay thế. Phương pháp tạo hình truyền thống là đắp bột, nung kết khối thường dùng làm miếng trám, đắp mặt trên khung sườn hoặc làm lõi cho những mào răng yêu cầu độ bền không cao do độ đặc chắc thấp, nhiều lỗ xốp, tính chính xác về hình dạng của chi tiết kém vì sự co nung tương đối lớn. Ưu điểm là thiết bị chế tạo đơn giản. GTT có thể chế tạo thành phôi dạng thỏi dùng cho kỹ thuật tạo hình CAD-CAM hoặc dạng viên ứng dụng cho kỹ thuật ép nóng, cho phép tạo các chi tiết có hình dạng phức tạp trong thời gian ngắn hơn.

GTT tạo hình ép nóng dùng công nghệ nung mềm viên phôi rồi ép vào khuôn có phần rỗng là hình dạng của chi tiết cần tạo trong lò nung ép nóng có hút chân không. Phương pháp ép nóng có nhược điểm là không nên dùng làm răng hàm hay cầu răng nhiều đơn vị do độ bền không quá cao và cần những thiết bị đặc biệt chuyên dụng. Tuy nhiên, ưu thế của GTT tạo hình ép nóng là sản phẩm có hình dạng chính xác, gần như không có lỗ xốp và đặc biệt là tính thẩm mỹ cao. *Vì vậy, kỹ thuật tạo hình ép nóng được sử dụng để nghiên cứu chế tạo sản phẩm GTT LS<sub>2</sub> dùng trong nha khoa của luận án này.*

### ***Tình hình nghiên cứu về GTT LS<sub>2</sub>***

Hiện nay trên thế giới có rất nhiều hướng nghiên cứu về GTT LS<sub>2</sub>. Nhìn chung, các nghiên cứu trên GTT LS<sub>2</sub> xoay quanh 2 vấn đề chính: thứ nhất là động học và cơ chế kết tinh, thứ hai là ảnh hưởng của thành phần, phương pháp chế tạo (chế độ xử lý nhiệt) đến cấu trúc, tính chất của vật liệu nhằm cải thiện hoặc tăng cường khả năng đáp ứng nhu cầu sử dụng đa dạng trong nha khoa và trong các lĩnh vực khác [60].

Có thể tìm thấy rất nhiều ấn phẩm về động học kết tinh của thủy tinh LS<sub>2</sub> với thành phần đúng tỷ lệ hóa học LS<sub>2</sub> [43, 61, 62] ở giai đoạn đầu phát triển vật liệu này. Mở rộng trên cơ sở hệ hai cấu tử, đã có rất nhiều hệ đa cấu tử được nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần đến tính chất vật liệu. Barret, Hench và Wu bổ sung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và K<sub>2</sub>O vào thủy tinh gốc làm tăng độ bền hoá học của GTT LS<sub>2</sub>. Mục tiêu việc tăng độ bền hoá học của GTT để vật liệu có thể sử dụng trong

y học và đặc biệt là vật liệu phục hồi trong nha khoa. Động học kết tinh của các hệ GTT LS<sub>2</sub> không tỷ lệ và đa thành phần cũng được nghiên cứu bởi nhiều tác giả, điển hình như hệ SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> của Hammett và Loehman [63], hệ SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> của Goharian và cộng sự [64], hệ SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> của Huang và cộng sự [51], hệ 2R<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.98Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (R = Al, Ti, La, Ce, hoặc Nb) và xZrO<sub>2</sub>.(100-x)Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x = 1, 2, 3 hoặc 5 %mol) của Thieme and Rüssel [65].

Holland và cộng sự [36] nghiên cứu cơ chế kết tinh một loại GTT LS<sub>2</sub> đa cấu tử không chứa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả cho thấy quá trình tạo gốm thủy tinh gồm các phản ứng phức tạp ở trạng thái rắn song song và thứ cấp, tinh thể Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> được hình thành sau khi kết tinh Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> và Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Bischoff và cộng sự [73] đã nghiên cứu cơ chế kết tinh GTT LS<sub>2</sub> đi từ hệ thủy tinh không tỷ lệ (thành phần % mol: 66,9 SiO<sub>2</sub> - 28,0 Li<sub>2</sub>O - 1,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1,9 K<sub>2</sub>O - 1,3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) bằng phương pháp XRD và cộng hưởng từ hạt nhân (solid state NMR). Mặc dù tỷ lệ SiO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O lớn hơn 2, sản phẩm kết tinh đầu tiên (tạo thành trong khoảng 650-700°C) là LS (SiO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O = 1) có cấu trúc chuỗi (chain silicate structure: Q<sup>2</sup>). Thành phần này sẽ phản ứng với SiO<sub>2</sub> vô định hình ở nhiệt độ cao hơn để tạo thành sản phẩm kết tinh cuối là LS<sub>2</sub> có cấu trúc lớp (layer silicate structure / phyllosilicate Q<sup>3</sup>). Sự tạo thành LS đóng vai trò quan trọng trong cơ chế kết tinh, ngược lại với trường hợp LS<sub>2</sub> kết tinh trực tiếp trong các hệ thủy tinh tỷ lệ.

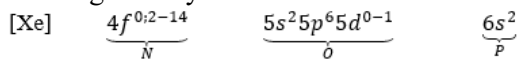
Sự hiểu biết rõ ràng về động học và cơ chế kết tinh là cần thiết, cho phép tối ưu hóa các thông số quá trình xử lý nhiệt. Các thông số động học cung cấp khả năng xác định các cơ chế của quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể. Tuy nhiên, các thông số động học kết tinh hệ SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nghiên cứu trong luận án hầu như không được tìm thấy, do đó, việc nghiên cứu động học kết tinh của các hệ này vẫn luôn cần thiết.

### 1.3. Vai trò của các nguyên tố hiếm trong vật liệu ceramic

Nguyên tố hiếm (NTH) thuộc nhóm nguyên tố kim loại chuyển tiếp. Theo quy định về danh pháp IUPAC 1990, các NTH gồm 17 nguyên tố: scandium (Sc),

yttrium (Y) và họ lanthanide gồm 15 nguyên tố 4f từ La (57), **Ce (58)**, **Nd (60)** đến Lu (71). Từ “hiếm” trong “nguyên tố hiếm” ở đây không nhằm chỉ về số lượng mà là sự ít được biết đến và cũng một phần là do tính khó khai thác. Trữ lượng NTH toàn cầu khoảng 99 triệu tấn. Việt Nam hiện là quốc gia có vị trí quan trọng trong bản đồ đất hiếm thế giới và đang đứng ở vị trí thứ 3 trên thế giới về tài nguyên đất hiếm. Tuy nhiên, công nghiệp đất hiếm Việt Nam ít có điều kiện để nghiên cứu phát triển như mong muốn do đầu tư cho khoa học công nghệ này chưa nhiều và không tập trung. Bên cạnh đó, tình hình ứng dụng NTH còn quá ít và mang lại hiệu quả thấp, mặc dù trữ lượng đất hiếm của ta khá lớn [75].

**Cerium (Ce)** xếp thứ 25 về trữ lượng các nguyên tố tồn tại tự nhiên trong vỏ trái đất, cerium là nguyên tố phổ biến nhất của nhóm lanthanum chiếm 66 ppm trong thành phần vỏ trái đất, **tiếp theo là neodymium (Nd)** chiếm 38ppm, lanthanum (La), và praseodymium (Pr). Cấu hình electron của các NTH có thể được biểu diễn bằng công thức chung sau đây:



Do năng lượng của các orbital 5d không cao hơn lớp 4f nhiều nên khi bị kích thích nhẹ thì một trong các electron 4f dễ dàng chuyển sang phân lớp 5d. Điều này giải thích cho việc các hợp chất của các nguyên tố này có sự hấp thụ cực tím. Các oxyt nguyên tố hiếm như CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là những phụ gia hiệu quả được tìm thấy nhiều ứng dụng rộng rãi trong các loại vật liệu ceramic khác nhau.

### **Tình hình nghiên cứu sử dụng NTH trong vật liệu gốm**

Cerium được dùng trong thủy tinh silicate như một tác nhân để cản bức xạ, nhạy sáng, chống tia cực tím và khử màu đang thu hút sự quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu [84].

Theo Rukmani và cộng sự [85], rằng tự nhiên có tính phát huỳnh quang màu trắng xanh khi tiếp xúc với ánh sáng cực tím (UV), với phát xạ từ 400 đến 650 nm tùy thuộc vào bước sóng kích thích. Các ion Ce đã được sử dụng để mô phỏng huỳnh quang tự nhiên trong các chất phục hồi nha khoa, vì chúng phát huỳnh

quang trong một phạm vi tương tự (320–500 nm) tùy thuộc vào bước sóng kích thích và pha nền. Các màu phát quang hoặc bước sóng của ion này thay đổi rộng từ vùng UV gần đến vùng màu đỏ tùy thuộc vào bản chất của mạng lưới vật liệu [86]. Ngoài ra, đối với các sứ nóng chảy trên sườn kim loại, các hợp kim bạc thường gây ra sắc xanh vàng không mong muốn cho sứ bị lẫn vào sứ ở dạng  $Ag^0$ . Trong quá trình nung các loại sứ khác nhau trong khoảng từ 600 – 930°C, bạc bị oxy hóa thành AgO hay  $Ag_2O$  tạo màu bản cho sứ [87].

Theo nhiều nguồn tài liệu, hàm lượng  $CeO_2$  sử dụng trong thành phần gốm nha khoa rất khác nhau: khoảng 0,1 %  $CeO_2$  trong phối liệu sẽ đủ phát huỳnh quang [80]. Khi thêm khoảng 0,1 đến 0,2 % kl sẽ làm giảm đến ba lần sự nhuộm màu của các mẫu răng gốm chứa 0,1 % kl AgO hay  $Ag_2O$  [12]. Hàm lượng  $CeO_2$  có thể từ 0,2 – 5 %kl trong các gốm thủy tinh nha khoa đóng vai trò là chất tạo màu vàng hoặc ngà và phát huỳnh quang [11]. Nghiên cứu của Uo và cộng sự [88, 89] đã sử dụng các oxyt nguyên tố hiếm ( $Eu_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ) trong thành phần thủy tinh/ceramic làm hạt độn cho vật liệu trám răng composite resin cho thấy sự phát huỳnh quang của vật liệu trám tăng rõ rệt. Rukmani và cộng sự [85] đã chỉ ra mối quan hệ giữa màu sắc và tính phát huỳnh quang của GTT  $LS_2$  một hàm lượng nhỏ các ion của các nguyên tố f trong GTT có thể cho sự phát huỳnh quang tốt nhất. Sự có mặt đồng thời của các ion lớp d và lớp f có thể dẫn đến sự tương tác giữa 2 loại ion.

### ***Vai trò của các ion NTH trong cấu trúc vật liệu***

Theo Quintas và cộng sự [91], các ion NTH hóa trị ba  $RE^{3+}$  hoạt động như cation biến tính trong cấu trúc thủy tinh. Mạng thủy tinh bị ảnh hưởng yếu hơn khi thay đổi loại cation  $RE^{3+}$  từ  $La^{3+}$  sang  $Lu^{3+}$  Ngược lại, quá trình kết tinh lại phụ thuộc đáng kể vào loại ion NTH đưa vào thành phần thủy tinh. Theo Zhang và cộng sự [80], các ion NTH có lực tương tác cation lớn sẽ ảnh hưởng đến sự tạo thành pha tinh thể và pha thủy tinh còn lại trong GTT. Theo Holand và Beall [35] ảnh hưởng của các ion thuộc lớp d hoặc lớp f thêm vào đến màu sắc của thủy tinh trong suốt tùy thuộc vào tỷ lệ giữa phần các ion này đi vào cấu trúc tinh thể và phần nằm trong pha thủy tinh còn lại sau kết tinh.

### ***Vai trò trong quá trình gia công nhiệt GTT***

CeO<sub>2</sub> có thể được sử dụng như một chất trợ chảy và tác nhân tạo mầm [93, 94]. Wang và cộng sự [96] đã chỉ ra các chất tạo mầm ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> làm giảm năng lượng hoạt hóa kết tinh của GTT hệ mica.

### ***Ảnh hưởng đến các tính chất khác (cơ, nhiệt, hóa) của vật liệu ceramic***

Thủy tinh có chứa nguyên tố hiếm còn thu hút rất nhiều sự quan tâm do tính chất vĩ mô của chúng như độ bền cơ học cao, ổn định hóa học và chịu nhiệt. Các ion NTH có thể tham gia vào các liên kết mạng lưới của thủy tinh để điều chỉnh các tính chất mong muốn nhờ vào vai trò của những ion này trong cấu trúc thủy tinh có liên quan đến kích thước và số phối trí của chúng [97]. Zhu [79] và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của CeO<sub>2</sub> + Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 - 40 %kl) đến thành phần pha, vi cấu trúc và độ bền hóa học trong nước của gốm thủy tinh borosilicate để cố định chất thải hạt nhân. Trong lĩnh vực gốm nha khoa, Bighetti và cộng sự [99] đã nghiên cứu ảnh hưởng của thủy tinh silica có chứa thành phần 42 %kl NTH ((La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CeO<sub>2</sub>) dùng thấm lên composite ceramic ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cho thấy thủy tinh có tính thấm ướt tốt, hệ số dẫn nhiệt thấp hơn gốm nền, tạo ứng suất nén dư giúp cải thiện độ bền đứt gãy cho vật liệu. Yao và cộng sự [100] đã nghiên cứu ảnh hưởng của Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến sự kết khối và tính chất cơ học của gốm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả cho thấy có sự cải thiện độ bền uốn, độ bền chống gãy của gốm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chứa các oxyt NTH này (đến 1 %kl) do tạo cấu trúc hạt mịn và làm bền biên giới hạt.

Nhìn chung với gốm nha khoa, CeO<sub>2</sub> là thành phần khá phổ biến để tạo màu và phát huỳnh quang, hàm lượng được sử dụng nghiên cứu thường khoảng 0,1 - 5 %kl, tuy nhiên với hàm lượng cao có thể gây bọt trong sản phẩm. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng được nghiên cứu trong nhiều loại vật liệu ceramic nhưng rất ít nghiên cứu trong gốm nha khoa. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> không nên sử dụng hàm lượng cao vì gây nên sắc xanh tím không phù hợp thẩm mỹ nha khoa. Vì vậy trong luận án, hàm lượng CeO<sub>2</sub> sử dụng đến 2%kl và Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến 1%kl.

Các nguyên tố hiếm với hàm lượng nhỏ nhưng ảnh hưởng rất nhiều đến các tính chất của gốm và GTT. Tuy nhiên, chúng tôi không tìm thấy các tài liệu nghiên cứu về ảnh hưởng của các oxyt NTH đến khả năng chế tạo và tính chất của GTT

hệ lithium disilicate. Hơn nữa, các đặc tính công nghệ chế tạo luôn là bí mật, không được công bố đầy đủ trong bất kỳ công trình công khai nào. Vì vậy, luận án đã thực hiện toàn bộ nghiên cứu từ lý thuyết cơ bản (động học kết tinh) tới quá trình chế tạo mẫu răng thực tế với các đặc trưng công nghệ (thành phần, nhiệt độ, các tính chất cơ bản) trên các thiết bị chế tạo răng chuyên dụng.

## CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1. Vật liệu và quy trình chế tạo vật liệu

Các phối liệu thủy tinh được tạo thành từ các nguyên liệu, hóa chất: SiO<sub>2</sub> (dạng kết tủa vô định hình (Precipitated amorphous silica, Các phối liệu thủy tinh được tạo thành từ các nguyên liệu, hóa chất: SiO<sub>2</sub> (dạng kết tủa vô định hình), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>.

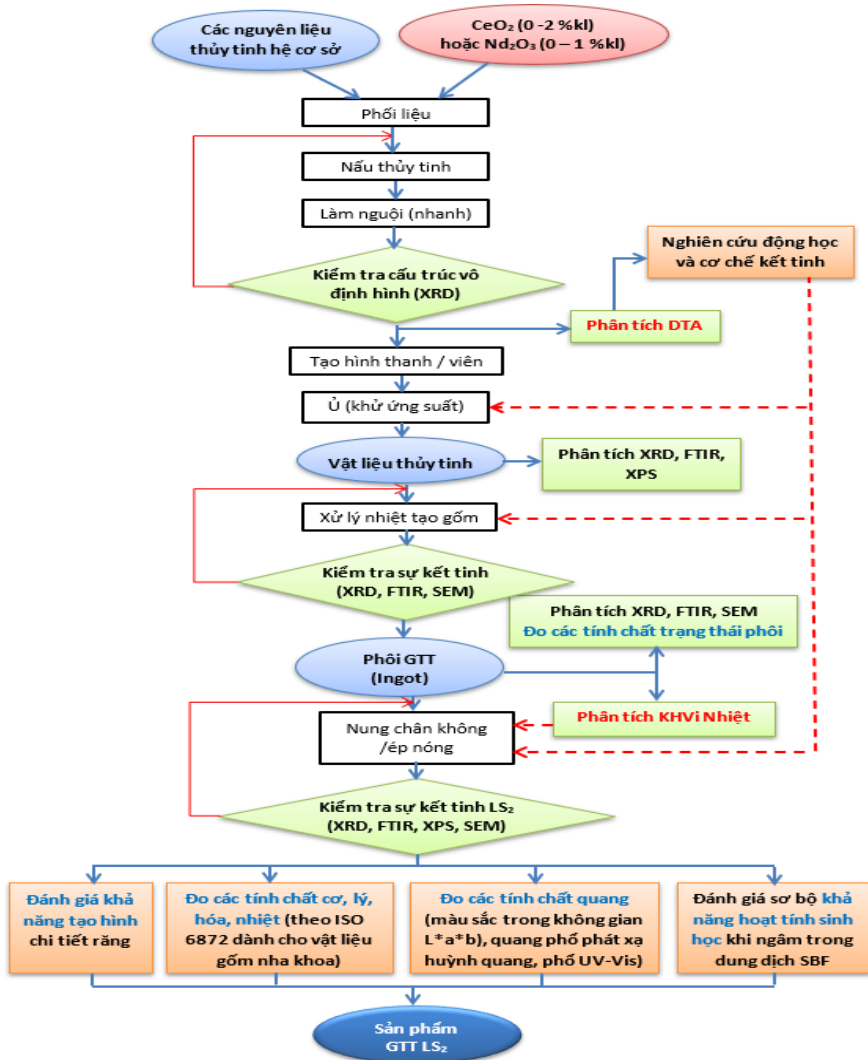
CeO<sub>2</sub> (97,7%) & Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,5%, Viện Công nghệ Xạ hiếm – Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam (ITRRE – VINATOM)).

Bảng 2-1 Thành phần hóa (%kl) của các hệ nghiên cứu

| Tên hệ | SiO <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CeO <sub>2</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tổng   |
|--------|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------|
| NC     | <b>74,04</b>     | <b>17,04</b>      | <b>3,41</b>                    | <b>3,12</b>      | <b>2,39</b>                   | -                | -                              | 100,00 |
| C050   | 73,67            | 16,95             | 3,39                           | 3,10             | 2,38                          | <b>0,50</b>      | -                              | 99,99  |
| C100   | 73,30            | 16,87             | 3,38                           | 3,09             | 2,37                          | <b>1,00</b>      | -                              | 100,01 |
| C150   | 72,93            | 16,78             | 3,36                           | 3,07             | 2,35                          | <b>1,50</b>      | -                              | 99,99  |
| C200   | 72,56            | 16,70             | 3,34                           | 3,06             | 2,34                          | <b>2,00</b>      | -                              | 100,00 |
| N025   | 73,85            | 17,00             | 3,40                           | 3,11             | 2,38                          | -                | <b>0,25</b>                    | 99,99  |
| N050   | 73,67            | 16,95             | 3,39                           | 3,10             | 2,38                          | -                | <b>0,50</b>                    | 99,99  |
| N075   | 73,48            | 16,91             | 3,38                           | 3,10             | 2,37                          | -                | <b>0,75</b>                    | 99,99  |
| N100   | 73,30            | 16,87             | 3,38                           | 3,09             | 2,37                          | -                | <b>1,00</b>                    | 100,01 |



Hình 2-1 Quy trình gia công nhiệt và chế tạo mẫu GTT tạo hình ép nóng



Hình 2-2 Sơ đồ quy trình nghiên cứu

## 2.2. Phương pháp phân tích và đánh giá

- Các phương pháp phân tích nhiệt: DTA, kính hiển vi nhiệt, dẫn nở nhiệt.
- Các phương pháp phân tích phổ: XRD, FTIR, UV-VIS, XPS, phổ huỳnh quang.
- Phân tích vi cấu trúc: SEM, EDX

- Đánh giá tính chất cơ, lý, hóa, nhiệt: Độ bền uốn (ISO 6872–2015), Độ cứng Vicker (ASTM C1327–99), màu sắc, độ trong mờ, tính huỳnh quang, độ hòa tan hóa học (ISO 6872–2015), độ bền sốc nhiệt (ISO 4824:1993), hệ số dẫn nở nhiệt (ISO 6872: 2015), khối lượng thể tích (phương pháp Archimède).
- Đánh giá khả năng hoạt tính sinh học trong dung dịch SBF (ISO 23317:2007).
- Kiểm tra hoạt độ phóng xạ (ISO 6872-2015).

## CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

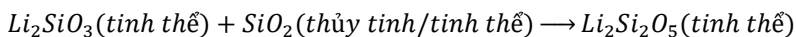
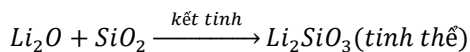
### 3.1. Hệ thủy tinh cơ sở $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (hệ không chứa nguyên tố hiếm)

Với các kết quả khảo sát thành phần hệ và phương pháp chế tạo vật liệu, hệ thủy tinh nguyên khối NC gồm 5 cấu tử (% kl):  $\text{Li}_2\text{O}$  17,04;  $\text{K}_2\text{O}$  3,12;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,41;  $\text{SiO}_2$  74,05;  $\text{P}_2\text{O}_5$  2,39 đúc từ hỗn hợp nóng chảy, được xử lý nhiệt tạo phôi để ép nóng thành GTT có độ bền cơ, hóa, khả năng tạo hình, độ trong mờ... phù hợp cho ứng dụng vật liệu GTT nha khoa tạo hình ép nóng sẽ được sử dụng làm thành phần hệ vật liệu cơ sở của luận án.

#### **Động học kết tinh và cơ chế kết tinh của hệ thủy tinh cơ sở**

Hệ NC được nghiên cứu bằng phương pháp phi đẳng nhiệt sử dụng phân tích nhiệt DTA ở 4 tốc độ nâng nhiệt khác nhau. Từ kết quả phân tích DTA, tiến hành xử lý nhiệt mẫu thủy tinh NC ở các nhiệt độ  $T_{P1}$ ,  $T_{P2}$  theo chế độ 2 giai đoạn.

Từ kết quả XRD suy ra cơ chế kết tinh hệ thủy tinh cơ sở NC khi xử lý nhiệt 2 giai đoạn  $650^\circ\text{C}$  (1 h) -  $820^\circ\text{C}$  (1 h):

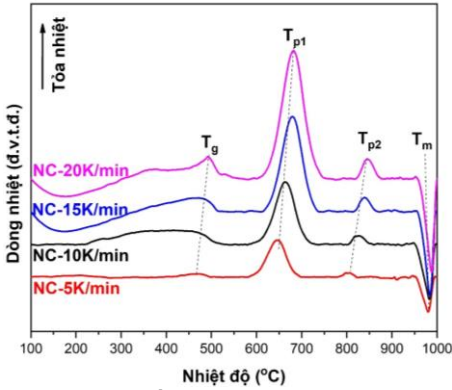


Đồ thị  $\ln\left[\frac{(T_P)^2}{\alpha}\right]$  theo  $\frac{10.000}{T_P}$  được xây dựng dựa trên 2 hai đỉnh tỏa nhiệt  $T_{P1}$ ,

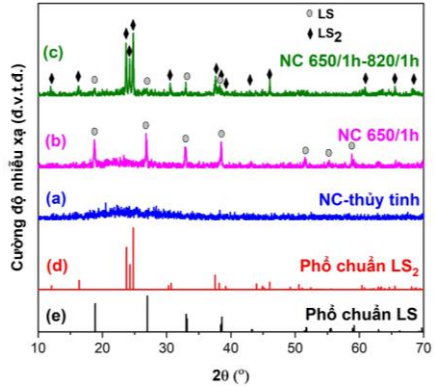
$T_{P2}$ . Độ dốc của các đường thẳng hồi quy qua các điểm dữ liệu thực nghiệm trong đồ thị này chính là giá trị  $E_C/(R*10.000)$ . Từ đó tính được năng lượng hoạt hóa kết tinh  $E_{C(LS)} = 236 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_{C(LS2)} = 340 \text{ kJ/mol}$ .



Số mũ Avrami  $n$  tính theo Augis–Bennett (công thức (3-3):  $n = 2,5.R(T_p)^2.(E_C\Delta T)^{-1}$ ) với các biến số liên quan trình bày trong Bảng 3-8.



Hình 3-4 Kết quả phân tích DTA bột thủy tinh NC với các tốc độ gia nhiệt khác nhau

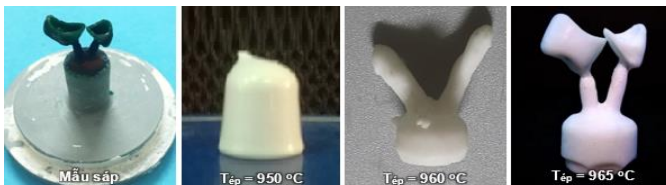


Hình 3-5 Kết quả phân tích XRD của các mẫu thủy tinh NC sau các giai đoạn xử lý nhiệt

Với các giá trị số mũ Avrami  $n$  tính toán được của hệ nghiên cứu:  $n_{1(LS)} = 1,46 - 1,67$  (gần về 1).  $n_{2(LS_2)} = 2,73 - 2,91$  (gần về 3). Do đó, có thể kết luận rằng sự kết tinh của lithium metasilicate LS xảy ra chủ yếu trên bề mặt, trong khi đó sự kết tinh của  $LS_2$  diễn ra chủ yếu trong thể tích.

### Xác lập chế độ nhiệt chế tạo GTT $LS_2$ ép nóng

Sự hình thành và phát triển các pha tinh thể để tạo vật liệu GTT  $LS_2$  thành phẩm diễn ra trong suốt các giai đoạn gia công nhiệt: tạo phôi  $T_1/t_1 + T_2/t_2$  và ép nóng  $T_{ép}/t_3$ . Việc đánh giá, lựa chọn chế độ nhiệt phù hợp để chế tạo vật liệu GTT  $LS_2$  dùng trong nhà khoa dựa trên cơ sở thành phần pha, vi cấu trúc, độ bền uốn, độ hòa tan hóa học của mẫu GTT tạo thành sau ép nóng (thành phẩm).



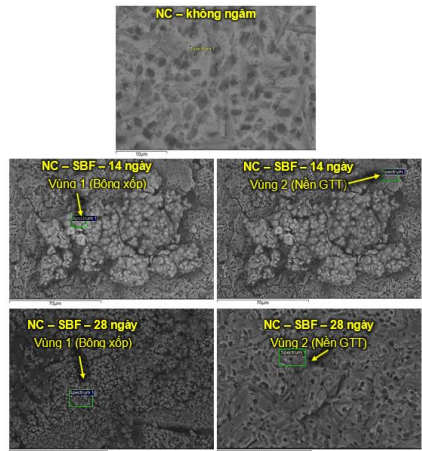
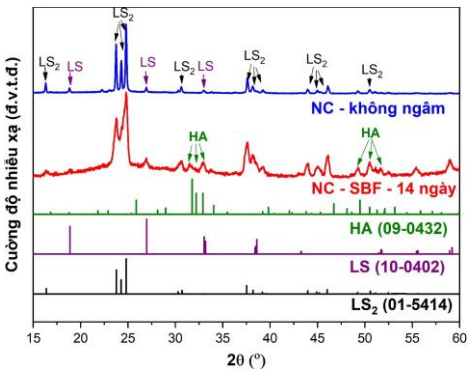
Hình 3-11 Các mẫu NC-GTT tp sau ép nóng ở các nhiệt độ khác nhau (lưu nhiệt 30 phút trước khi ép).

Với các kết quả thực nghiệm thu được, chế độ nhiệt được chọn lựa:

Chế độ xử lý nhiệt 2 giai đoạn (thủy tinh => phiôi GTT): 600°C (90 phút) – 720°C (30 phút), tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút.

Chế độ ép nóng trong lò chuyên dụng (phiôi GTT => GTT thành phẩm): nâng nhiệt phiôi GTT đặt trong khuôn ép với tốc độ 50°C/ phút đến nhiệt độ 965°C và giữ trong 30 phút, sau đó ép mẫu.

**Đánh giá hoạt tính sinh học của GTT LS<sub>2</sub> bằng dung dịch SBF**

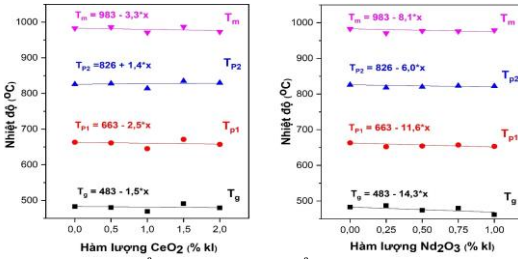


Hình 3-14 Phổ XRD của mẫu GTT NC - không ngâm và NC – SBF - 14 ngày

Hình 3-15 Ảnh SEM-EDX của mẫu các mẫu NC – không ngâm, NC – SBF - 14 ngày, NC – SBF – 28 ngày

Phân tích EDX mẫu NC vùng bề mặt mẫu không ngâm có Ca/P = 0. Ở bề mặt mẫu sau khi ngâm SBF, các vùng bông xốp có tỉ lệ Ca/P tính được là 1,41 (mẫu ngâm 14 ngày) và 1,76 (mẫu ngâm 28 ngày) gần với tỉ lệ Ca/P = 1,67 của HA. Ngoài ra, tỉ lệ (Ca+P)/Si đại diện cho lượng sản phẩm kết tủa (bông xốp) trên bề mặt vật liệu ở vùng 1 của mẫu ngâm SBF trong 28 ngày cao hơn mẫu ngâm 14 ngày, chứng tỏ bông xốp tích tụ tăng dần theo thời gian. Như vậy, vật liệu GTT LS<sub>2</sub> có thể hấp thụ hiệu quả Ca và P từ dung dịch SBF giúp hình thành HA.

### 3.2. Ảnh hưởng của CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến chế độ nhiệt tạo GTT LS<sub>2</sub> ép nóng



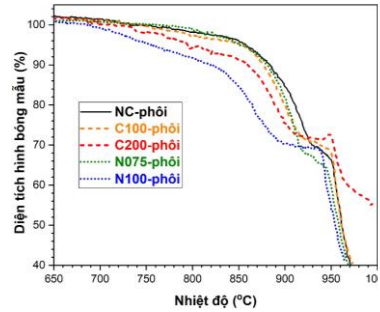
Hình 3-18 Tổng hợp các điểm nhiệt độ đặc trưng trên kết quả phân tích DTA bột thủy tinh chứa CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sự có mặt của CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong thành phần thủy tinh làm giảm giá trị các điểm nhiệt độ đặc trưng trên đường cong phân tích DTA

(riêng CeO<sub>2</sub> làm tăng nhiệt độ T<sub>p2</sub>) cho thấy khả năng các oxyt nguyên tố hiếm này đã làm yếu mạng lưới thủy tinh. Trong đó, hệ số góc các đường xu hướng thay đổi của hệ chứa Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có giá trị lớn hơn nghĩa là Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có ảnh hưởng mạnh hơn CeO<sub>2</sub>. Hệ số Hruby K<sub>H</sub> về khả năng tạo thủy tinh của các hệ thủy tinh có sự thay đổi không nhiều và không theo quy luật được biểu diễn trên Hình 3-19, Các hệ có mặt CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nhìn chung có giá trị K<sub>H</sub> giảm nghĩa là hệ dễ kết tinh hơn.

Kính hiển vi nhiệt là công cụ hiệu quả để xác định sơ bộ thông số ép nóng. Ta có  $\Delta T_{\text{biến dạng}} = T_{\text{chảy tràn}} - T_{\text{biến dạng}}$  của các mẫu có chứa CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đều “ngắn” hơn mẫu NC cho thấy tác dụng giảm độ nhớt pha thủy tinh của các oxyt này. Khoảng nhiệt độ có thể tạo hình ép nóng là từ nhiệt độ bán cầu đến chảy tràn.  $\Delta T_{\text{ép nóng}} = T_{\text{chảy tràn}} - T_{\text{bán cầu}}$  của các mẫu có chứa CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> “dài” hơn mẫu NC không đáng kể (trừ mẫu C200 do hiện tượng nở phồng).

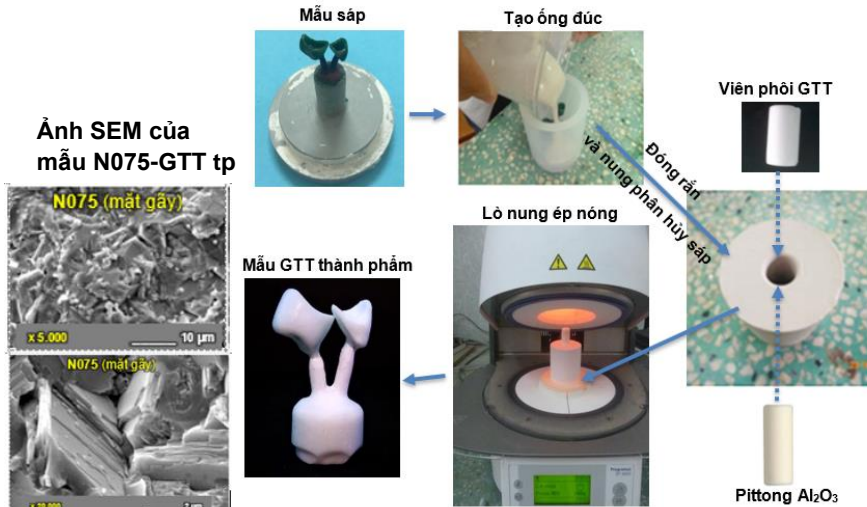
Chế độ cài đặt quá trình ép nóng các mẫu mao răng từ các viên phôi GTT trên thiết bị Programat EP 3000 - Ivoclar Vivadent AG – Liechtenstein đã được xác lập (Bảng 3-15). Quy trình chuẩn bị và ép nóng mẫu GTT (2 mao răng) từ viên phôi đã được thực nghiệm (Hình 3-21). Chế tạo thành công các mẫu mao răng từ các hệ GTT có chứa CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hình 3-22) và các mẫu dạng tấm, dạng khối.



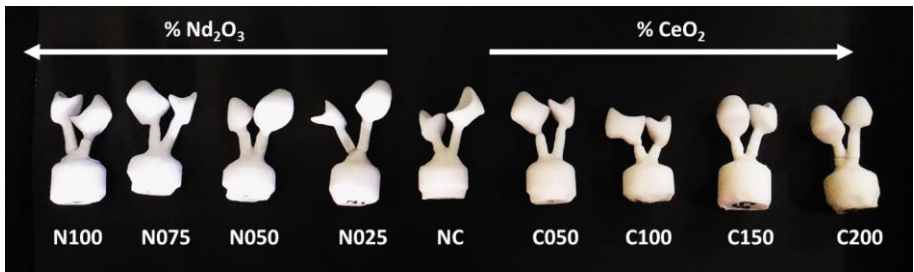
Hình 3-20 Biểu đồ nhiệt độ - diện tích hình bóng mẫu NC-phôi, C100-phôi, C200-phôi, N075-phôi, N100-phôi khi phân tích kính hiển vi nhiệt

Bảng 3-15 Chương trình cài đặt lò ép nóng EP-3000 để tạo hình các mẫu răng từ các viên phôi GTT

| Thông số trên màn hình hiển thị  | Giá trị cài đặt                          |
|--|--|
| B (nhiệt độ bắt đầu (nhiệt độ chờ), °C)  | 700                                      |
| S (thời gian lò mở nắp, phút:giây)<br>(có thể ấn nút đóng nắp khi đặt xong bộ khuôn ép vào lò) | 06:00                                    |
| t (tốc độ gia nhiệt, °C/phút)  | 50                                       |
| T (nhiệt độ nung (cao nhất), °C)   | 965                                      |
|  | (khảo sát từ 950 đến 970)                |
| H (thời gian lưu, phút:giây)   | 30:00                                    |
|  | (khảo sát từ 10 đến 40)                  |
| V <sub>1</sub> (nhiệt độ bắt đầu hút chân không, °C)   | 500                                      |
| V <sub>2</sub> (nhiệt độ kết thúc hút chân không, °C)  | 965                                      |
| L (nhiệt độ mở nắp, °C)  | 965                                      |
| t <sub>l</sub> (tốc độ làm nguội, °C/phút)   | Tự nhiên (lò tự động mở nắp khi ép xong) |



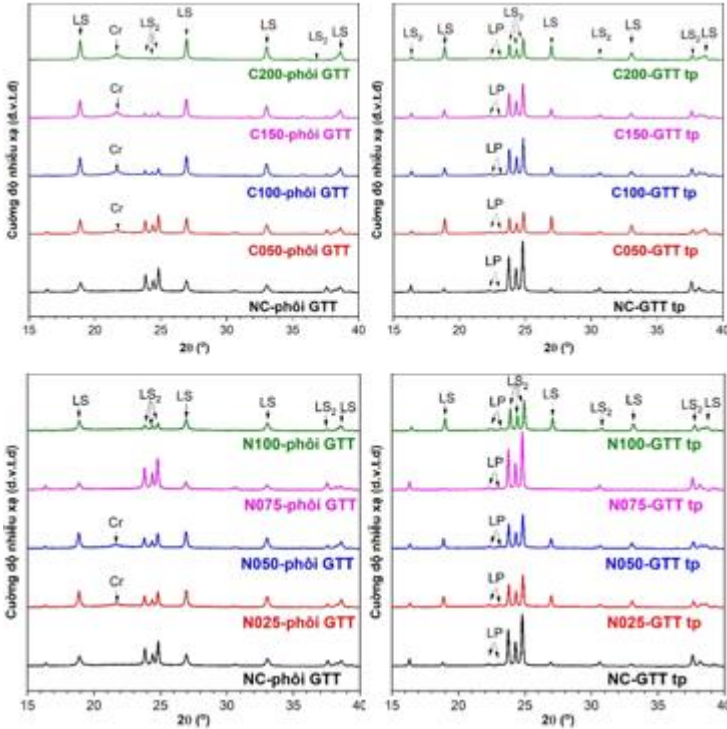
Hình 3-21 Sơ đồ minh họa quy trình ép nóng mẫu răng



Hình 3-22 Các mẫu chi tiết răng GTT được tạo hình bằng phương pháp ép nóng

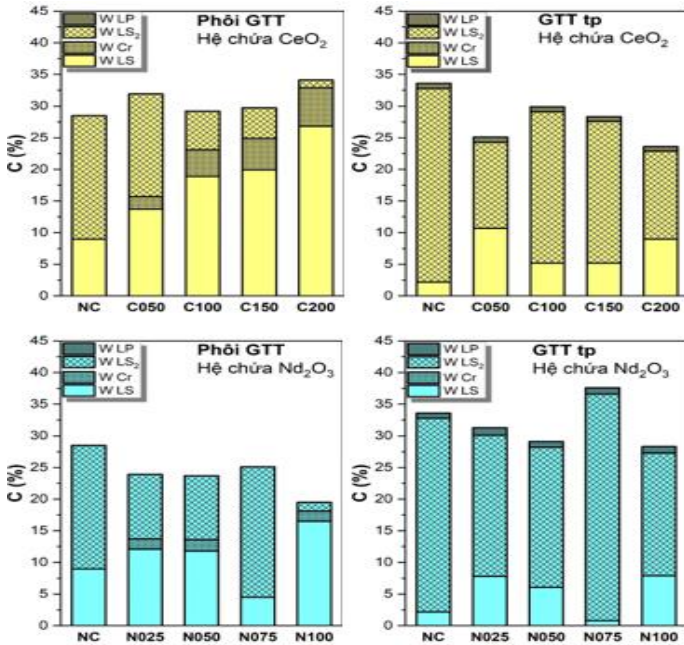
### 3.3. Đánh giá ảnh hưởng của $\text{CeO}_2$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ đến sự kết tinh, thành phần pha và cấu trúc của GTT

Ảnh hưởng của  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ở tất cả các hàm lượng khảo sát đến sự kết tinh và thành phần pha của hệ GTT ở trạng thái phôi và mẫu GTT sau ép nóng được phân tích bằng phổ XRD trình bày đầy đủ ở Hình 3-24.

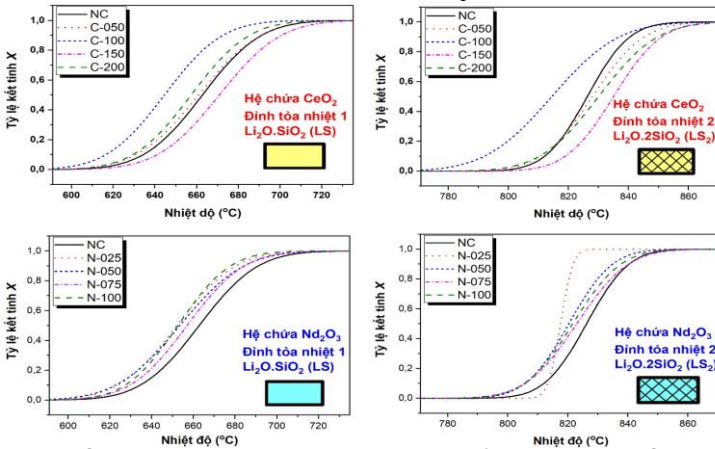


Hình 3-24 Phổ XRD của mẫu thêm  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ở các trạng thái: phôi và GTT thành phẩm

Để lượng hóa sự ảnh hưởng của oxyt nguyên tố hiếm  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  đến sự kết tinh GTT  $\text{LS}_2$  một cách rõ ràng hơn, tỷ lệ kết tinh  $C$  và thành phần pha tinh thể (%) các mẫu GTT tính toán dựa trên phổ XRD được trình bày ở Hình 3-25. Hình 3-26 biểu diễn tỷ lệ kết tinh theo nhiệt độ (hoặc thời gian) dưới dạng đường cong “chữ S” dựa trên đỉnh tỏa nhiệt thứ nhất (kết tinh  $\text{LS}$ ) và thứ hai (kết tinh  $\text{LS}_2$ ) của đường cong DTA với tốc độ gia nhiệt không đổi  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ .



Hình 3-25 Độ kết tinh và tỷ lệ pha tinh thể (%) các mẫu GTT có chứa  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  tính toán dựa trên phổ XRD



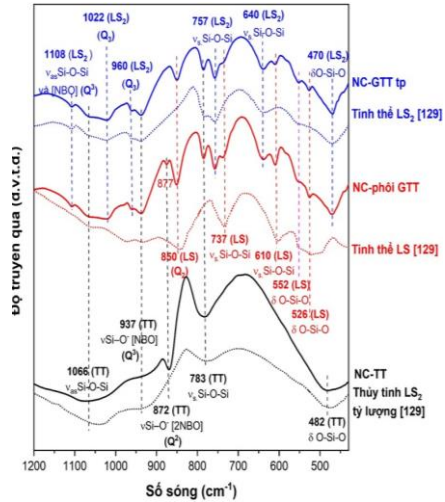
Hình 3-26 Đồ thị dạng đường cong “chữ S” biểu diễn tỷ lệ kết tinh X dựa trên các đỉnh tỏa nhiệt của đường phân tích DTA theo nhiệt độ

Các kết quả so sánh Hình 3-25, Hình 3-26 cho thấy mặc dù nhiệt độ xảy ra các giai đoạn biến đổi trong điều kiện gia công nhiệt thực tế và giá trị ghi nhận trên

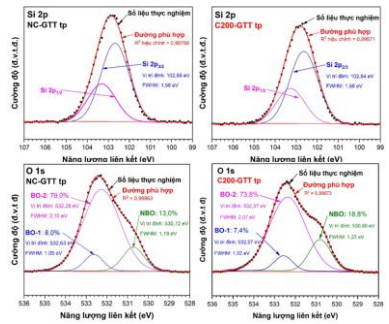
kết quả DTA có sự khác biệt nhưng vị trí đường “chữ S” mức độ kết tinh trên DTA của các mẫu có thể phản ánh tương đối tỷ lệ kết tinh khi các mẫu được gia công nhiệt cùng điều kiện. Như vậy, biểu đồ “chữ S” có thể dùng để đánh giá động học kết tinh và ước tính sơ bộ tỷ lệ kết tinh trong các nghiên cứu điều chỉnh thành phần hệ.

**Phổ FTIR:** kết quả phân tích các đỉnh hấp thụ phổ FTIR của các mẫu GTT cho thấy sự tương quan giữa *tỉ lệ tính toán thành phần các pha chính trong GTT tp dựa trên phổ XRD với diện tích các đỉnh FTIR đặc trưng cho các dao động của các pha đã chọn lựa* tương ứng theo hàm  $y = a \cdot x^b$  có sự phù hợp. Điều này chứng tỏ, phổ FTIR của các mẫu gồm thủy tinh là một trong những phương pháp hiệu quả để phân tích sự thay đổi cấu trúc và thành phần pha.

**XPS độ phân giải cao của Si2p, O1s** của 2 mẫu thủy tinh, 2 mẫu GTT Các kết quả đã phân tích cho thấy phổ có dạng không đối xứng, với các "vai phổ" (shoulder) xuất hiện bên cạnh đỉnh chính ở các năng lượng liên kết khác nhau do sự chònh chất phổ của các loại Q khác nhau trong cấu trúc của vật liệu silicate. Nhờ đó, phổ XPS phân giải cao Si 2p, O 1s có khả năng phân tách và định lượng các loại Q này trong các mẫu có thành phần khác nhau hoặc trạng thái khác nhau, cho thấy sự thay đổi và khác biệt trong cấu trúc của vật liệu.



Hình 3-29 Phổ FTIR của mẫu NC ở 3 trạng thái TT, phôi GTT và GTT tp và 3 phổ thủy tinh LS<sub>2</sub> tỷ lệ lượng, tinh thể LS<sub>2</sub> của Fuss [129]



Hình 3-39 Phân tách các đỉnh trên phổ XPS phân giải cao Si 2p, O 1s của mẫu NC ở hai trạng thái thủy tinh và GTT thành phẩm bằng phần mềm Origin 2018

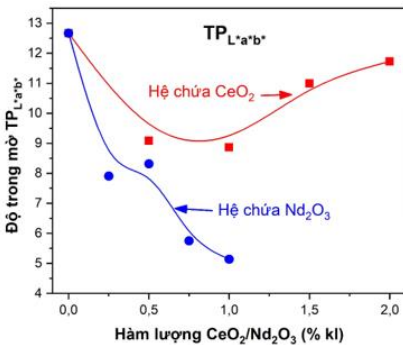
### 3.4. Đánh giá ảnh hưởng của CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến các tính chất của GTT

Đối chiếu với tỷ lệ kết tinh *C* và thành phần pha tinh thể của các mẫu GTT thành phẩm (Hình 3-55), có thể thấy độ bền uốn ảnh hưởng bởi tỷ lệ kết tinh *C* của mẫu. Trong khi độ cứng Vicker thì phụ thuộc vào hàm lượng LS (tinh thể có khối lượng riêng lớn nhất) trong mẫu. Các pha LS, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> và pha thủy tinh dễ hòa tan hóa học hơn LS<sub>2</sub>. Mẫu N075 có tỷ lệ kết tinh và lượng LS<sub>2</sub> cao nhất nên độ hòa tan hóa học thấp nhất, nghĩa là độ bền hóa cao nhất.

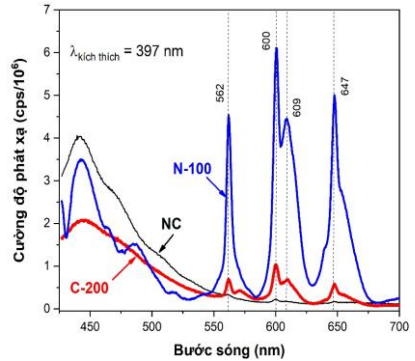
Bảng 3-25 Độ bền uốn, độ cứng Vicker and độ hòa tan hóa học, HSDNN trung bình của các mẫu GTT tp

| Mẫu         | Độ bền uốn 3 điểm (MPa) | Độ cứng Vicker (MPa) | Độ hòa tan hóa học (μg/cm <sup>2</sup> ) | HSDNN tb 100°C-500°C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | Độ bền sốc nhiệt                    |
|-------------|-------------------------|----------------------|--|--|-------------------------------------|
| NC-GTT tp   | 213 ± 6                 | 4738 ± 24            | 7,8 ± 1,2                                | 12,2   | Tất cả các mẫu đều không có vết nứt |
| C050-GTT tp | 207 ± 18                | 6080 ± 30            | 18,7 ± 0,7                               |  |                                     |
| C100-GTT tp | 212 ± 19                | 5830 ± 30            | 8,3 ± 0,4                                |  |                                     |
| C150-GTT tp | 201 ± 14                | 5120 ± 60            | 11,4 ± 0,6                               |  |                                     |
| C200-GTT tp | 204 ± 16                | 5660 ± 15            | 20,0 ± 0,7                               | 13,0   |                                     |
| N025-GTT tp | 208 ± 4                 | 6306 ± 75            | 20,0 ± 0,7                               |  |                                     |
| N050-GTT tp | 197 ± 5                 | 4337 ± 20            | 21,7 ± 0,4                               |  |                                     |
| N075-GTT tp | 293 ± 7                 | 5958 ± 23            | 3,7 ± 0,4                                |  |                                     |
| N100-GTT tp | 204 ± 7                 | 5349 ± 8             | 20,3 ± 0,4                               | 13,1   |                                     |

CeO<sub>2</sub> tạo màu vàng, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> làm màu của mẫu chuyển phía màu xanh tím. Mẫu bổ sung 0,75% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho cường độ phát xạ huỳnh quang cao nhất. Độ trong mờ của mẫu giảm theo hàm lượng CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong khoảng dưới 1%kl, mẫu chứa Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có độ trong mờ giảm mạnh hơn.



Hình 3-50 Biểu đồ ảnh hưởng của hàm lượng CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến độ trong mờ  $TP_{L^*a^*b}$



Hình 3-52 Phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu NC, C-200, N-100 với bước sóng kích thích 397 nm



## KẾT LUẬN

- Trên cơ sở các nghiên cứu cơ bản (động học và cơ chế kết tinh, thành phần pha và vi cấu trúc) bằng các phương pháp phân tích hiện đại và nghiên cứu ứng dụng trên các thiết bị chuyên dụng, luận án đã tạo được sản phẩm GTT LS<sub>2</sub> tạo hình ép nóng thỏa các yêu cầu cơ, lý, hóa làm vật liệu gốm nguyên khối / gốm kết cấu kết dính bằng xi măng cho phục hình đơn chiếc răng trước hoặc răng sau (loại II, nhóm 2a) của tiêu chuẩn “ISO 6872-2015 - vật liệu gốm nha khoa”. Vật liệu có các tính chất đặc trưng: độ bền uốn 197-293 MPa > 100 MPa, độ hòa tan hóa học, độ bền sốc nhiệt, hoạt độ phóng xạ phù hợp và có hoạt tính sinh học khi ngâm mẫu trong dung dịch giả dịch thể người SBF. Kết quả chứng tỏ sự hợp lý của quá trình nghiên cứu, khả năng tự giải quyết vấn đề thực tiễn đòi hỏi.
- **Các đóng góp mới về mặt khoa học:**
- Làm rõ cơ chế và động học kết tinh hệ thủy tinh 74,04 SiO<sub>2</sub> -17,04 Li<sub>2</sub>O – 3,41 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,12 K<sub>2</sub>O – 2,39 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> có bổ sung CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dùng chế tạo GTT LS<sub>2</sub> nha khoa dựa trên các kết quả phân tích và thực nghiệm, “làm trắng mô hình” kết tinh phức tạp của hệ thủy tinh nghiên cứu. Từ đó giúp thuận lợi cho việc xác định chế độ xử lý nhiệt phù hợp tạo sản phẩm có tính chất mong muốn.
- Đóng góp dữ liệu cũng như phân tích đầy đủ sự ảnh hưởng của việc bổ sung CeO<sub>2</sub> (0-2 %kl), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-1 %kl) vào thành phần hệ cơ sở đến: Các thông số công nghệ chế tạo; Thành phần pha và vi cấu trúc của vật liệu ở các trạng thái khác nhau; Các tính chất quang, cơ, lý, hóa, nhiệt của sản phẩm cuối (GTT sau khi tạo hình ép nóng).
- **Các đóng góp mới về mặt kỹ thuật:**
- Luận án đã áp dụng các phương pháp phân tích phù hợp để làm rõ các mô hình biến đổi hóa lý, cấu trúc vật liệu (DTA, kính hiển vi nhiệt, XRD, FTIR, XPS, SEM), các phương pháp đánh giá đặc tính vật liệu hiệu quả (hai phương pháp đo độ trong mờ, huỳnh quang, khối lượng thể tích...),

từ đó rút ngắn quá trình thử nghiệm từ nghiên cứu đến ứng dụng. Đặc biệt, kính hiển vi nhiệt được dùng để nghiên cứu quá trình biến dạng của phối GTT và xác định khoảng nhiệt độ ép nóng tạo hình GTT thành phẩm trong luận án đã cho thấy tính hiệu quả của phương pháp mà chưa tìm thấy trong các công bố trước đây.

- Đã xác lập quy trình và các thông số cụ thể để chế tạo vật liệu GTT LS<sub>2</sub> nha khoa ứng dụng cho kỹ thuật tạo hình ép nóng.
- Kết quả của luận án đã cho thấy khả năng nghiên cứu và chế tạo được vật liệu GTT LS<sub>2</sub> ở trong nước, khi mà hầu hết vật liệu nha khoa hiện nay đều phải nhập ngoại. Có thể thấy, không có vật liệu duy nhất nào hoàn toàn phù hợp cho tất cả các ứng dụng lâm sàng. Tất cả các lớp vật liệu gồm phục hồi bao gồm lớp ngà, men răng, lớp màu, thậm chí cả lớp men bóng đều cần có các tính chất quang, thẩm mỹ phù hợp với từng trường hợp để đảm bảo cho sự thay thế hoàn hảo. Việc vật liệu nha khoa vừa đáp ứng được các yêu cầu cơ, lý, hóa sinh, vừa mô phỏng được hoàn toàn vẻ ngoài của răng người tự nhiên thực sự rất khó khăn và là một thách thức đối với các nhà nghiên cứu vật liệu và đội ngũ bác sĩ, kỹ thuật viên nha khoa. Do đó, đề tài có thể phát triển tiếp các nội dung sau:
- Nghiên cứu chế độ nhiệt và bổ sung các tác nhân để kiểm soát độ trong mờ cho các ứng dụng lâm sàng khác nhau.
- Nghiên cứu tạo màu cho sản phẩm GTT, đáp ứng các bộ màu dành cho vật liệu phục hồi nha khoa.
- Thiết lập mô hình sản xuất thử nghiệm vật liệu gồm thủy tinh lithium disilicate. Đồng thời, tăng cường hợp tác nghiên cứu với đội ngũ bác sĩ, kỹ thuật viên nha khoa để nâng cao khả năng ứng dụng của sản phẩm, góp phần vào nền tảng cho việc sản xuất các vật liệu hiện đại trong nước mang lại hiệu quả kinh tế và xã hội.

## DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

### Tạp chí quốc tế

1. Huynh Ngoc Minh, B. X. Vuong, and D. Q. Minh, “Study of the Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Lithium Disilicate Glass Ceramic,” *Glass Phys Chem*, vol. 44, no. 6, pp. 524–530, Nov. 2018, doi: [10.1134/S108765961901005X](https://doi.org/10.1134/S108765961901005X). (thuộc danh mục ISI).

### Tạp chí trong nước

1. Huỳnh Ngọc Minh và Đỗ Quang Minh, “Ảnh hưởng của oxyt nguyên tố hiếm CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến sự phát huỳnh quang và màu sắc của gốm thủy tinh lithium disilicate dùng trong nha khoa,” *Tạp chí Hóa Học-Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam*, tập 56, số 3E12, trang 72–76, 2018.
2. Minh H.N., Hung H. T. D., Khoi T. N., and Minh Q. D., “Effects of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the crystallization and properties of glass ceramic in Li<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system,” *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 55, no. 1B, p. 238, 2017, doi: [10.15625/2525-2518/55/1B/12115](https://doi.org/10.15625/2525-2518/55/1B/12115).
3. Huỳnh Ngọc Minh, Ngô Xuân Hạnh, Văng Nguyễn Hoàng Vân, và Đỗ Quang Minh, “Ảnh hưởng của chế độ nhiệt đến sự kết tinh và cơ tính của gốm thủy tinh nha khoa lithium disilicate tạo hình bằng phương pháp ép nóng,” *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam*, tập 53, số 2A, trang 62–72, 2015.

### Kỷ yếu hội nghị quốc tế

1. Huynh Ngoc Minh and Do Quang Minh, “The non-isothermal crystallization kinetics of lithium disilicate glass ceramic by DTA method,” *the 11th SEATUC 2017*, Ho Chi Minh city - Viet Nam, 2017.
2. Huynh Ngoc Minh, Nguyen Xuan Thanh Tram, Do Thi Ngoc Diep, and Do Quang Minh, “The effect of CeO<sub>2</sub> on the crystallization of Lithium Disilicate glass ceramic in the Li<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system,” *The AUN/SEED-NET Regional Conference on Materials Engineering*, Bangkok - Thailand, 2015.

## **Kỹ yếu hội nghị trong nước**

1. Huỳnh Ngọc Minh, Nguyễn Anh Danh, và Đỗ Quang Minh, “So sánh cấu trúc và tính chất của gốm thủy tinh lithium disilicate tạo thành từ thủy tinh bột ép và từ thủy tinh khối,” *Hội nghị Khoa học và Công Nghệ lần thứ 14 trường ĐHBK Bách Khoa TpHCM – Phân ban Công Nghệ Vật Liệu*, Tp HCM, Việt Nam, trang 90–97, 2015.

## **Đề tài nghiên cứu khoa học**

1. Huỳnh Ngọc Minh (chủ nhiệm), Kiều Đỗ Trung Kiên, và Nguyễn Vũ Uyên Nhi, “Ảnh hưởng của oxyt nguyên tố hiếm  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  đến sự phát huỳnh quang và màu sắc của gốm thủy tinh lithium disilicate dùng trong nha khoa”, Đại học Bách Khoa, Bộ môn Silicate, *Báo cáo tổng kết đề tài NCKH cấp trường ĐHBK Tp HCM T-CNVL-2017-14*, tháng 6 2018.

2. Huỳnh Ngọc Minh (chủ nhiệm), Kiều Đỗ Trung Kiên, và Nguyễn Vũ Uyên Nhi, “Ảnh hưởng của chế độ nhiệt đến cấu trúc và tính chất của gốm thủy tinh nha khoa lithium disilicate tạo hình bằng phương pháp ép nóng”, Đại học Bách Khoa, Bộ môn Silicate, *Báo cáo tổng kết đề tài NCKH cấp trường ĐHBK Tp HCM T-CNVL-2014-11*, tháng 9 2015.

3. Huỳnh Ngọc Minh (chủ nhiệm), Đỗ Quang Minh, Nguyễn Vũ Uyên Nhi, và Nguyễn Ngọc Trí Huỳnh, “Ảnh hưởng của  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  đến sự kết tinh và tính chất của gốm thủy tinh lithium disilicate nha khoa hệ  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ”, Đại học Bách Khoa, Bộ môn Silicate, *Báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu cấp Trường ĐHBK Tp HCM dành cho NCS TNCS-CNVL-2015-17*, tháng 12 2015.