

玻璃渗透氧化锆全陶瓷牙科材料的制备和表征

余斌^{1,2}, 朱庆山¹

(1. 中国科学院过程工程研究所多相反应重点实验室, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 开发了一种适合渗透多孔四方相氧化锆的玻璃, 并通过玻璃渗透工艺制备了氧化锆-玻璃全陶瓷牙科材料. 研究表明, 该渗透玻璃在渗透温度下(1100~1200 °C)具有合适的粘度、良好的渗透性和化学相容性, 且热膨胀系数与氧化锆匹配; 熔融态玻璃通过毛细管作用力填充预烧后的多孔四方相氧化锆坯体的孔隙, 形成氧化锆和玻璃相互交融的致密的三维网络结构, 渗透过程中没有发生氧化锆从四方相到单斜相的转变. 该氧化锆-玻璃复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别为 400 MPa 和 5.5 MPa·m^{1/2}, 较氧化玻璃复合材料分别提高了 32% 和 41%.

关键词: 渗透; 玻璃; 牙科陶瓷; 3Y-TZP; 力学性能

中图分类号: R783.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)04-0666-04

1 前言

全陶瓷牙冠(全瓷冠)不仅具有良好的生物相容性, 而且能栩栩如生地再现牙的自然色泽和色深度, 集健康、美观于一体, 是未来牙科修复技术与开发的重点^[1,2]. 但陶瓷材料硬度高、脆性大, 加之牙冠形状复杂, 全瓷冠制备工艺一直是陶瓷材料应用于牙科修复领域的主要障碍. 近年来随着材料科学与技术的进步, 全瓷冠制备工艺取得了长足的进展, 已经发展了铸造、玻璃渗透及 CAD/CAM+烧结等多种制备工艺^[2-6]. 其中玻璃渗透工艺(In-Ceram, Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, 德国)不仅具有非常好的“净成形”能力^[7], 而且采用该工艺制得的陶瓷-玻璃复合材料具有相当好的力学性能, 其强度和韧性是传统微晶玻璃的 2~4 倍^[2,4,7,8]. 但与金属烤瓷冠相比, 基于渗透工艺的全瓷冠仍然有可靠性差、失效率高等缺点^[8]. 因此, 玻璃渗透产品的可靠性尚需进一步提高, 才能获得更加广泛的应用.

陶瓷材料的可靠性由其力学性能决定, 而现有基于渗透工艺的材料(In-Ceram 氧化铝-玻璃、氧化锆增韧氧化铝-玻璃复合材料)的力学性能很难进一步大幅度提高, 因此人们希望开发氧化锆-玻璃复合材料, 以便将氧化锆优越的力学性能与玻璃渗透工艺的“净成形”能力结合, 开发出全新的、力学性能更好的全陶瓷牙科材料^[9,10], 其难点在于根据氧化锆的特性设计适合渗透的玻璃, 避免氧化锆在渗透过程中发生四方相到单斜相的转变^[11], 但至今尚无可用于渗透氧化锆的玻璃的报道.

本工作针对此问题设计了一种适合渗透 3%(mol)氧化钪稳定四方相氧化锆(3Y-TZP)的玻璃, 初步研究了由玻璃渗透工艺制备的氧化锆-玻璃复合材料的力学性能.

2 实验

2.1 玻璃的制备

将一定组成的 SiO₂, B₂O₃, La₂O₃, Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, CaCO₃, BaCO₃, TiO₂, CeO₂ 和 Fe₂O₃(分析纯)球磨混合均匀后, 置于铂合金坩锅中, 800 °C 恒温 2 h, 待碳酸盐分解后再升温至 1400 °C 恒温 3 h, 随炉温自然冷却至室温取出.

2.2 玻璃的性能测试

玻璃的热膨胀系数在高温热膨胀仪(L75/1550, LINSEIS, 德国)上测定, 升温速率为 10 °C/min, 温度从室温开始至越过玻璃的膨胀软化点时结束. 为了比较, 用相同方法测定同一温度区间内致密 3Y-TZP 的热膨胀系数.

将玻璃切割成 5 mm×4 mm×2 mm 的长方体放置在致密 3Y-TZP 基体上, 置于箱式电阻炉中以 5 °C/min 的速率升温, 至 600 °C 后每 10 °C 拍摄 1 张照片, 测定玻璃的形变与温度的关系.

2.3 氧化锆-玻璃复合材料的制备

称取一定量平均粒径为 4.5 μm 的市售 3Y-TZP 粉体(上海吉方锆钛材料有限公司), 加入 3%(ω)甘油作为粘结剂, 混合均匀后, 在 50 MPa 左右的轴向压力下压制成片状生坯, 再将生坯于箱式电阻炉中、空气气氛下 1450 °C 恒温 2 h, 得到多孔四方相氧化锆坯体. 用精度为 0.01 mm 的游标卡尺测量坯体尺寸, 用排水法测定试样的体积密度, 计算相对密度时, 3Y-TZP 的理论密度取 6.02 g/cm³.

称取一定量玻璃置于上述多孔四方相氧化锆坯体的上表面, 以 10 °C/min 的速度升温至 1100~1200 °C 恒

收稿日期: 2005-09-29, 修回日期: 2005-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50572106)

作者简介: 余斌(1981-), 男, 湖北省武汉市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 朱庆山, 通讯联系人, E-mail: qszhu@home.ipe.ac.cn.

温 2~6 h, 随炉温自然冷却至室温, 最后用金刚石砂轮磨除表面剩余玻璃。

为了比较, 按照美国专利 US4772436 公布的方法制备氧化铝-玻璃复合材料(In-Ceram Alumina)。

2.4 氧化锆-玻璃复合材料的表征

采用 XRD(PANalytical X'Pert PRO, 荷兰)分析四方相氧化锆坯体渗透前后的相组成, 采用 SEM(剑桥 S-360, 英国)分析氧化锆-玻璃复合材料的微观结构。

材料的弯曲强度用 WDW-10 型万能试验机(济南天辰机器有限公司)用三点弯曲法测定, 试样尺寸 2 mm×4 mm×25 mm, 跨距 20 mm, 加载速度 0.5 mm/min, 每个数据为 15 根试样的平均值。断裂韧性由压痕-强度法测定^[12], 样品表面经 1200 目(12 μm)金相砂纸磨光, 载荷为 98 N, 每个数据为 10 根试样的平均值。

3 结果与讨论

3.1 渗透玻璃的设计

渗透多孔四方相氧化锆的玻璃必须满足以下几个要求: (1) 热膨胀系数接近且略低于 3Y-TZP 坯体的热膨胀系数; (2) 在渗透温度(1100~1200 °C)具有合适的粘度和良好的渗透性能; (3) 与 3Y-TZP 坯体有良好的润湿性; (4) 较好的化学相容性, 在渗透温度下不会与 3Y-TZP 坯体发生明显的化学反应。此外, 玻璃还应该可以通过添加少量(≤2%)金属或金属氧化物来调节色泽, 从而使渗透后的坯体色泽更加接近真牙。

经过系统的实验研究, 开发了一种不含碱金属氧化物的 SiO₂-B₂O₃-La₂O₃-Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-CaO-BaO-TiO₂-CeO₂-Fe₂O₃ 体系^[13], 各组分的质量含量为(%): SiO₂ 15~25, B₂O₃ 10~30, La₂O₃ 1~28, Al₂O₃ 0~12, Y₂O₃ 2~15, ZrO₂ 3~16, CaO 0~30, BaO 0~38, TiO₂ 0~7, CeO₂ 0~2, Fe₂O₃ 0~2。其中 B₂O₃ 用于调节玻璃的粘度, 并与 SiO₂ 一起作为玻璃的网络形成体来提高玻璃的稳定性, CaO 与 BaO 用来提高玻璃的热膨胀系数, La₂O₃ 用来提高玻璃的润湿性, Y₂O₃ 和 ZrO₂ 用来提高玻璃的渗透性

以及与 3Y-TZP 的化学相容性, 且要求 Y₂O₃ 和 ZrO₂ 在玻璃中的含量接近且略微低于它们在渗透温度时在玻璃中的饱和含量, Al₂O₃ 和 TiO₂ 用来改善玻璃的稳定性, CeO₂ 和 Fe₂O₃ 用来调节玻璃的色泽。

3.2 玻璃的热膨胀系数

玻璃的热膨胀系数接近且略低于 3Y-TZP 坯体, 一方面使玻璃与 3Y-TZP 之间由于不同的收缩而产生有利的微观压应力, 从而提高复合材料的强度^[14]; 另一方面可以避免因为热膨胀系数相差过大而产生热应力, 以及由此诱发的氧化锆从四方相到单斜相的转变, 甚至是试样的破裂或变形。图 1 是新开发玻璃与致密 3Y-TZP 坯体的热膨胀曲线, 玻璃的转变温度(T_g)和软化点温度(T_f)分别为 671 和 702 °C。通过曲线可以求出该玻璃的热膨胀系数为 $9.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (室温~ T_g), 接近且略微低于该温度范围内致密 3Y-TZP 坯体的热膨胀系数($10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。

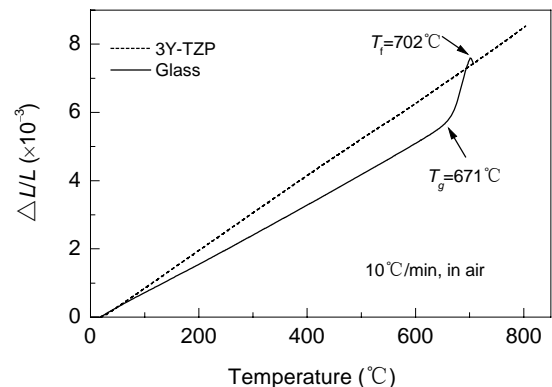


图 1 玻璃与致密 3Y-TZP 坯体的热膨胀曲线
Fig.1 Thermal expansion curves of the newly developed glass and dense 3Y-TZP

3.3 玻璃的高温形变行为

图 2 是渗透玻璃的形状随温度的变化情况。从图可以看出, 该玻璃在 810 °C 时开始钝化, 在 1050 °C 时开始坍塌, 1100 °C 时玻璃已经在 3Y-TZP 坯体表面完全铺展开, 说明此温度下玻璃的粘度已经很低, 适合渗透。

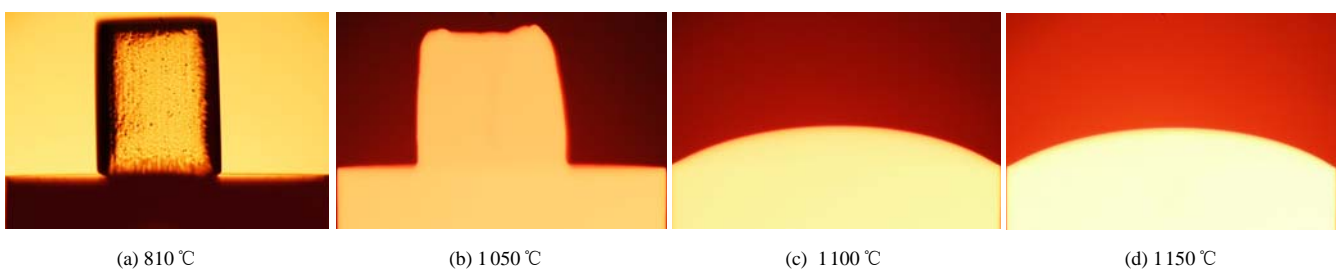


图 2 玻璃形状随温度的变化
Fig.2 Shape change of the newly developed glass as a function of temperature (heating rate of 5 °C/min)

3.4 材料的微观结构

实验研究表明,新开发的渗透玻璃在 1100~1200 °C 已具有较低的粘度,能够顺利地渗入多孔四方相氧化锆坯体的孔隙中,在该温度下经 2~6 h 即可得到相对密度在 95% 左右的氧化锆-玻璃复合材料,且在相同的渗透距离下,温度越高,所需渗透时间越短.对渗透前后 3Y-TZP 的相结构进行 XRD 分析,如图 3 所示,所用 3Y-TZP 粉体及在 1450 °C 预烧得到的多孔四方相氧化锆坯体的主相都为四方相,但尚含有部分单斜相,而 1150 °C 渗透之后形成的氧化锆-玻璃复合材料则基本上是四方相,单斜相氧化锆的峰比未渗透前更弱,显示玻璃渗透过程没有造成显著的相变.实际上,玻璃渗透过程中氧化锆发生从四方相向单斜相转变的主要原因是渗透过程中四方相氧化锆中的相稳定剂—氧化钇与渗透玻璃发生反应,从四方相氧化锆中进入渗透玻璃中,而失去相稳定剂的氧化锆在温度降低的过程中转变成热力学稳定的单斜相.本研究在玻璃设计过程中,通过热力学分析和实验研究,使新开发的渗透玻璃中 Y_2O_3 和 ZrO_2 的含量接近其饱和含量,因此,在渗透过程中四方相氧化锆中的 Y_2O_3 不会向玻璃中大量溶解,从而保证了四方相氧化锆的稳定,制备出了四方相氧化锆-玻璃复合材料.

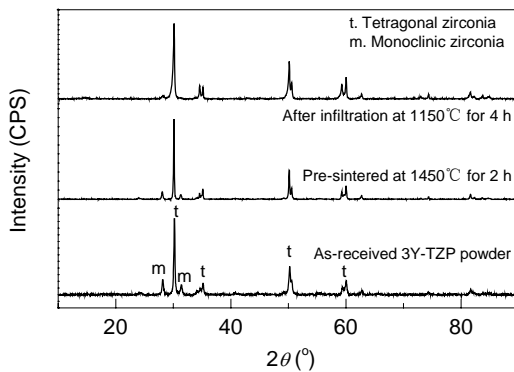


图3 渗透前后材料的相组成
Fig.3 XRD spectra of 3Y-TZP powder, pre-sintered matrix and glass-infiltrated composite

图4为氧化锆-玻璃复合材料抛光后的背散射SEM照片,其中玻璃由于较小的平均原子序数而呈现较暗的状态.氧化锆坯体在预烧过程中形成连续开孔的网络结构,高温下熔融态玻璃通过毛细管作用力渗透进入孔洞中,最终形成氧化锆和玻璃相互交融的致密的三维网络结构.

3.5 复合材料的力学性能

表1列出了多孔坯体在渗透前后的相对密度、弯曲强度和断裂韧性值.可以看出,3Y-TZP 坯体预烧后相

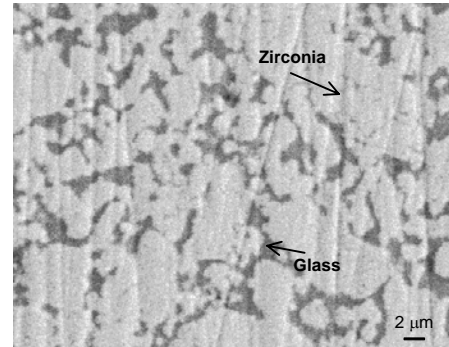


图4 氧化锆-玻璃复合材料抛光面的背散射 SEM 照片
Fig.4 SEM image with backscattered electrons showing the polished surface of the zirconia-glass composite

对密度为 68%~70%,因烧结不完全,该多孔坯体强度十分有限,不到 10 MPa.渗透后复合材料的相对密度在 95% 左右,未完全渗透部分主要是由于坯体预烧过程中产生了少量的闭孔而使玻璃难以进入造成的^[15].对此复合材料的力学性能进行了初步研究,通过三点弯曲法测得的弯曲强度为 400 MPa,由压痕-强度法测定的断裂韧性为 $5.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.为了比较,按照美国专利 4772436 制备了氧化铝-玻璃复合材料,在相同的样品加工及测试条件下,氧化铝-玻璃复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别为 304 MPa 和 $3.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.由此可见,新开发的氧化锆-玻璃复合材料的力学性能较现有的氧化铝-玻璃复合材料有了显著的提高,弯曲强度和断裂韧性分别提高了 32% 和 41%.力学性能提高的原因可能是由于四方相氧化锆在断裂过程中通过“相变增韧”机制—四方相向单斜相转变的马氏体相变,吸收了断裂能,阻碍了主裂纹扩展,从而提高了材料的力学性能^[9].

表1 试样的相对密度、弯曲强度和断裂韧性
Table 1 Density, bending strength and fractural toughness of samples

	Zirconia-glass composite		In-Ceram alumina	
	Matrix	Composite	Matrix	Composite
Density (%)	68~70	~95	65~68	~95
Bending strength (MPa)	8±2	400±23	16±3	304±36
Fractural toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	-	5.5±0.4	-	3.9±0.3

4 结论

(1) 本工作设计的渗透四方相多孔氧化锆玻璃在 1100~1200 °C 具有合适的粘度;在室温至玻璃转变温度间的热膨胀系数为 $9.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与 3Y-TZP 的热膨胀系数相匹配;且该玻璃具有良好的化学相容性和渗透性,在渗透过程中能够保持四方相氧化锆的稳定.

(2) 通过玻璃渗透工艺制备了氧化锆-玻璃全陶瓷

牙科材料, 熔融态玻璃通过毛细管作用力填充多孔四方相氧化锆坯体的孔隙, 形成具有均匀微观结构的氧化锆-玻璃复合材料。氧化锆和玻璃之间形成的两相界面, 以及二者间由于不同收缩率而形成的微观应力使该复合材料的强度较多孔四方相氧化锆坯体有大幅度提高。此外, 由于氧化锆的相变增韧机制, 玻璃渗透氧化锆复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别为 400 MPa 和 5.5 MPa·m^{1/2}, 明显高于以氧化铝为基体的玻璃渗透氧化锆复合材料。

参考文献:

- [1] Zhu Q, With G D, Dortmans L J M G, et al. Subcritical Crack Growth Behavior of Al₂O₃-Glass Dental Composites [J]. J. Biomed. Mater. Res., 2003, 65B: 233-238.
- [2] Lawn B R, Pajares A, Zhang Y, et al. Materials Design in the Performance of All-ceramic Crowns [J]. Biomater., 2004, 25: 2885-2892.
- [3] Whitters C J, Strang R, Brown D, et al. Dental Materials: 1997 Literature Review [J]. J. Dent., 1999, 27: 401-435.
- [4] Kelly J R, Nishimura I, Campbell S D. Ceramics in Dentistry: Historical Roots and Current Perspectives [J]. J. Prosthet. Dent., 1996, 75(1): 18-32.
- [5] 柴天君, 赵云凤, 王士维, 等. 可切削的氧化锆陶瓷牙科修复体的制备 [J]. 无机材料学报, 2003, 18(2): 348-352.
- [6] Schweiger M, Frank M, Clausbruch S C, et al. Microstructure and Properties of a Composite System for Dental Applications Composed of Glass-ceramics in the SiO₂-Li₂O-ZrO₂-P₂O₅ System and ZrO₂-ceramic (TZP) [J]. J. Mater. Sci., 1999, 34: 4563-4572.
- [7] Wolf W D, Francis L F, Lin C P, et al. Melt-infiltration Processing and Fracture Toughness of Alumina-Glass Dental Composites [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76(10): 2691-2694.
- [8] Rekow E D, Thompson V P. Clinical Performance — A Reflection of Damage Accumulation in Ceramic Dental Crowns [J]. Key Eng. Mater., 2001, 198-199: 115-134.
- [9] Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a Ceramic Biomaterial [J]. Biomaterials, 1999, 20: 1-25.
- [10] Guazzato M, Albakry M, Ringer S P, et al. Strength, Fracture Toughness and Microstructure of a Selection of All-ceramic Materials: Part II. Zirconia-based Dental Ceramics [J]. Dent. Mater., 2004, 20: 449-456.
- [11] Sheng X J, Xu H, Jin Z H, et al. Preparation of Glass-infiltrated 3Y-TZP/Al₂O₃/Glass Composites [J]. Mater. Lett., 2004, 58: 1750-1753.
- [12] Chantikul P, Anstis G R, Lawn B R, et al. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II. Strength Method [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1981, 64: 539-543.
- [13] 朱庆山, 余斌. 一种玻璃渗透氧化锆全陶瓷牙科材料及其制备方法 [P]. 中国专利: 200510102755.3, 2005-09-14.
- [14] 温宁, 伊元夫, 刘洪臣, 等. 牙科渗透陶瓷用着色玻璃粉的制备与性能研究 [J]. 口腔颌面修复学杂志, 2004, 5(1): 8-11.
- [15] Zhu Q, With G D, Dortmans L J M G, et al. Near Net-shape Fabrication of Alumina Glass Composites [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25: 633-638.

Preparation and Characterization of Melt-infiltrated Zirconia-Glass All-ceramic Dental Composite

YU Bin^{1,2}, ZHU Qing-shan¹

(1. Multiphase Reaction Lab, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A glass material, based on the SiO₂-B₂O₃-La₂O₃-Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-CaO-BaO-TiO₂ system, was successfully developed for fabricating zirconia (3Y-TZP)-glass composite through melt-infiltration process for all-ceramic dental applications. The newly developed glass meets all the design criteria for 3Y-TZP infiltration, e.g. the viscosity of the glass is low enough for spontaneous infiltration at 1100~1200 °C, the glass has a coefficient of thermal expansion close to that of 3Y-TZP, the glass is chemically compatible with 3Y-TZP, etc. Consequently, zirconia-glass composite was fabricated through infiltrating the glass into 3Y-TZP performs partially sintered at 1450 °C for 2 h. Preliminary research results demonstrated that the bending strength and fracture toughness of the zirconia-glass composite were 400 MPa and 5.5 MPa·m^{1/2} respectively, which are respectively 32% and 41% higher as compared with the In-Ceram alumina-glass composite, tested under the same conditions.

Key words: infiltration; glass; dental ceramics; 3Y-TZP; mechanical properties