

氧化锆牙科陶瓷低温老化性能的研究

李 凌^{1,2}, 吕培军^{2△}, 王 勇²

(1. 北京积水潭医院口腔科, 北京 100035; 2. 北京大学口腔医学院·口腔医院修复科, 北京 100081)

[摘要] **目的:**通过老化实验,研究 Y-TZP 牙科陶瓷的老化性能,探索其中的规律。**方法:**将氧化锆陶瓷坯体 72 块按照不同的烧结温度(1 400 °C、1 450 °C 或 1 530 °C)、保温时间(2 h 或 5 h)和老化时间(0 h、5 h 或 24 h)分成 12 组,每组 6 个样本。烧制成不同瓷块后,将烧制好的瓷块置于 140 °C 的水热环境下,分别进行 0 h、5 h 或 24 h 的老化试验,用扫描电子显微镜及 X 线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪对各组试件进行微观形貌观察及单斜相含量的测定,最后对各组试件进行抗弯强度测试,并进行对照。**结果:**扫描电子显微镜观察及 XRD 分析显示,Y-TZP 陶瓷的晶粒尺寸随烧制温度及保温时间的增加而增加;单斜相的含量随老化时间的延长而增加;强度测试显示,老化 24 h 组的抗弯强度出现大幅下降;老化 5 h 组的试件根据其烧结时间和保温时间的不同,出现抗弯强度增强或下降的现象。**结论:**氧化锆陶瓷的烧制方法及保温时间在一定程度上可影响其老化性能。

[关键词] 牙瓷料;氧化物;锆;低温老化

[中图分类号] R783.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1671-167X(2011)01-0093-05

doi:10.3969/j.issn.1671-167X.2011.01.021

Study on low temperature degradation of dental zirconia ceramic

LI Ling^{1,2}, LV Pei-jun^{2△}, WANG Yong²

(1. Department of Stomatology, Beijing Jishuitan Hospital, Beijing 100035, China; 2. Department of Prosthodontics, Peking University School and Hospital of Stomatology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT Objective: To evaluate the properties of low temperature degradation (LTD) of dental Y-TZP by experiments. **Methods:** According to ISO 13356-2008 standards, 72 blanks of Y-TZP were sintered at different temperature (1 400 °C, 1 450 °C or 1 530 °C) and in different heat preserving time (2 h or 5 h), and then the specimens were grounded and polished. The blanks were divided into 12 groups according to the different sintering temperature, heat preserving time and aging time. The surface of specimens was observed by SEM to evaluate the grain size of specimens; Each group of specimens was exposed to 140 °C hydrothermal aging environment for 0 h, 5 h or 24 h. After aging, XRD analysis was undertaken to determine the amount of phase transformation from tetragonal to monoclinic for each groups. At last, the biaxial flexural strengths of all specimens were measured and calculated. **Results:** The SEM showed that the grain size of each group of Y-TZP increased with the increase of sintering temperature and heat preserving time, however, all of them were below 1 μm. The XRD analysis showed the contents of monoclinic of each group varied with different sintering temperatures, heat preserving times and aging time. The flexural strength of 24 h aging groups declined significantly; but that of 5 h aging group showed increase or decrease according to the different sintering temperatures and heat preserving times. **Conclusion:** Different sintering procedures to some extent may affect the Y-TZP aging properties.

KEY WORDS Dental porcelain; Oxides; Zirconium; Low temperature degradation

氧化钇稳定四方相氧化锆陶瓷(Y-TZP)是口腔修复常用陶瓷材料,氧化锆常见有单斜相(monoclinic zirconia, m-ZrO₂)、四方相(tetragonal zirconia, t-ZrO₂)和立方相(cubic zirconia, c-ZrO₂)3种晶相,在不添加任何稳定剂的情况下,室温下的纯 ZrO₂ 为单斜相结构,当温度达到 1 170 °C 时,完全转变为四方相,当温度升至 2 370 °C 时转变为立方相,当温度降低时,又逐步转化为四方相,温度降到室温时,又

转变为稳定的单斜相,由于四方相氧化锆具有良好的强度和韧性,临床上应用的氧化锆陶瓷均为四方相结构。1981 年, Kobayashi 等^[1]发现在水热环境下,氧化锆陶瓷的力学性能会发生大幅下降,此现象被称为氧化锆的低温老化现象(low temperature degradation, LTD)。氧化锆通过加入稳定剂,可以将高温时才出现的四方相结构保持至室温,但在有水蒸汽或水的环境中,在室温下四方相氧化锆表面会缓

慢发生向单斜相的转变,由此造成氧化锆陶瓷材料力学性能的大幅下降,这就是所谓的氧化锆的老化现象。国外有学者报道,氧化锆在 134 ℃ 水热环境下老化 1 h,理论上相当于在体内使用 3~4 年的效果^[2]。2001 年,美国 Prozyr 公司两批氧化锆人工关节在植入体内数年后发生破碎^[3],由此人们开始重视氧化锆产品的老化问题。在 2008 年制订的国际标准中^[4],氧化锆植入体的抗老化性能已被列为必检项目。与此同时,氧化锆口腔全瓷修复技术却获得了巨大成功,近年来其市场年增长率均保持在 12% 以上^[5]。然而,作为口腔修复医师不应只看到氧化锆优异的生物相容性及良好的强度和韧性,对其老化性能也应有所了解。

本研究选用氧化钇稳定四方相氧化锆牙科陶瓷 (Y-TZP) 在水热环境下进行老化实验,按照 ISO 13356-2008^[4] 及 ISO 6782-2008^[6] 标准,测试老化实验前后氧化锆陶瓷的抗弯强度及氧化锆单斜相含量的变化。

1 材料与方 法

1.1 材料与器械

1.1.1 材料 Y-TZP 陶瓷材料购自沈阳爱尔创新材料有限公司,坯体参数见表 1。

表 1 Y-TZP 坯体成分

Table 1 The components of Y-TZP blanks

Components	Amount of substance(%)
ZrO ₂	96.5
Y ₂ O ₃	3.0
Al ₂ O ₃	0.5

1.1.2 器械 烧结炉 [TCW-32B(S0) 型] 购自上海国龙仪器仪表厂,精密马鞍型表面磨床 (OKAMOTO precision systems) 购自日本冈本公司,专用夹具按照 ISO 6872-2008^[6] 中的要求制作,不锈钢高压釜、电热鼓风干燥箱 (01-1A 型) 购自天津市泰斯特仪器有限公司,温度范围 50~300 ℃,灵敏度为 ±1 ℃,拉伸实验机 (Instron5566) 购自美国 Instron 公司,X 射线衍射仪 (D/MAX III B) 购自日本理学公司 (主要参数:3KW 发生器/计算机控制处理/广角测量仪,测量角度范围:2θ:5°~130°),扫描电子显微镜 (SEM, 型号:SSX-550) 购自日本岛津公司 (主要参数:二次图像分辨率 3.5 nm,放大 20~30 000 倍)。

1.2 方 法

1.2.1 分组 (表 2) 本实验共选用 3Y-TZP 陶瓷坯体 72 片,按照烧结的不同指定温度或保温时间分为

1 400 ℃-2 h 组、1 450 ℃-2 h 组、1 530 ℃-2 h 组和 1 530 ℃-5 h 组,每组 18 个试件。再按照不同老化时间将每组试件分成 0 h 组 (对照组),5 h 和 24 h 共 3 组,每组各 6 个试件。5 h 组和 24 h 组分别在 140 ℃ 热水浴中老化 5 h 和 24 h,对照组不进行老化实验。

表 2 按照烧结指定温度或保温时间及老化时间的不同分组情况

Table 2 Groups divided by the sintering temperature, heat preserving time and aging time

Group	0 h	5 h	24 h	Total
1 400 ℃-2 h	6	6	6	18
1 450 ℃-2 h	6	6	6	18
1 530 ℃-2 h	6	6	6	18
1 530 ℃-5 h	6	6	6	18
Total	24	24	24	72

1.2.2 烧结 按照上述分组及以下烧结条件进行烧结,以得到实际样品,烧结加热曲线基本一致,均是用 30 min 将坯体加热至 300 ℃,然后再用 210 min 将坯体加热至指定温度,最后在指定温度下保温 2 h 或 5 h,自然空冷至室温。各组参数见表 3。

表 3 各组坯体烧结参数

Table 3 The sintering parameters of each group of the blanks

Group	Sintering temperature(℃)	Heat preserving time (h)
1 400 ℃-2 h	1 400	2
1 450 ℃-2 h	1 450	2
1 530 ℃-2 h	1 530	2
1 530 ℃-5 h	1 530	5

1.2.3 磨削与抛光 将样品制成直径为 12.0 mm,高为 (1.2 ± 0.2) mm 的圆柱体试件,并固定在平整的方铁板上。(1)磨削:用精密磨床及 320 目的砂轮对样品进行粗磨,再用 1 200 目的砂轮对样品进行精磨;(2)抛光:完成磨削后,用金刚石研磨膏对样品进行抛光。

1.2.4 扫描电子显微镜观察 用扫描电子显微镜观察样品微观形貌。

1.2.5 老化实验 根据上述分组方法,按照 ISO 13356-2008^[4] 标准对 72 件陶瓷试件进行老化实验。老化实验在不锈钢高压釜中进行,将 5 h 组试件放入高压釜,加入蒸馏水,将高压釜放入电热干燥箱,温度设为 140 ℃,5 h 后取出;24 h 组老化实验方法与 5 h 老化实验相似,不同之处为 24 h 后将高压釜从电热干燥箱中取出;0 h 组作为对照组不进行老化实验。

1.2.6 X 线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测量 用 XRD 测量经过不同老化时间的样品单斜相氧化锆的含量。

1.2.7 抗弯强度测试 测试时将样品放在样品架上,以 0.5 mm/min 的速度加压,直至试样破坏,Instron 实验机自动记录数据。按文献[6]规定,三点弯曲强度、四点弯曲强度和双轴弯曲强度测试均可接受。本实验选择双轴弯曲强度测试,双轴弯曲强度 σ 由下式计算得出:

$$\sigma = -0.2387P(X - Y)/b^2,$$

$$X = (1 + \nu) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1 - \nu)/2](r_2/r_3)^2,$$

$$Y = (1 + \nu)[1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1 - \nu)(r_1/r_3)^2,$$

其中 σ 的单位为 MPa; P 是导致断裂的总负荷(单位: N); b 是试样在断裂源处的厚度(单位: mm); ν 为泊松比(如果测试样的泊松比未知,则用 $\nu = 0.25$); r_1 是支撑钢球所在圆的半径(单位: mm); r_2 是承受负载区域的半径(单位: mm); r_3 是试样的半径(单位: mm)。

2 结果

2.1 扫描电子显微镜观察(图 1)

随着烧结温度的升高和保温时间的延长,样

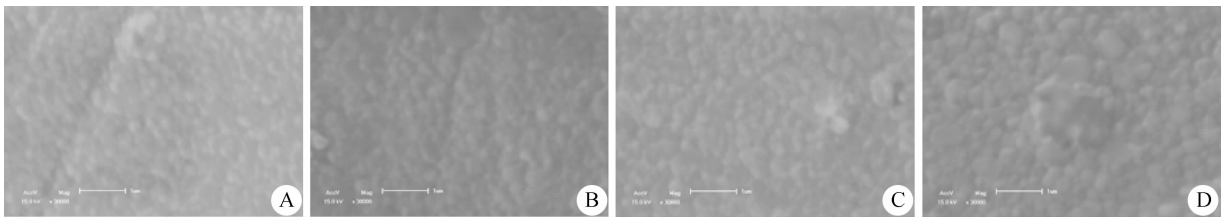
品的晶粒尺寸也随之增大,1 530 °C-5 h 组的样品,其晶粒明显要比 1 400 °C-2 h 组的样品大,同时可见 1 530 °C-5 h 组的样品表面有较大的颗粒。

2.2 XRD 结果(图 2~4,表 4)

图 2 从上到下依次为 1 530 °C-5 h/0 h、1 530 °C-2 h/0 h、1 450 °C-2 h/0 h 和 1 400 °C-2 h/0 h 组,除了峰的略微差异,4 组样图谱几乎完全一样,可以看到 1 530 °C-5 h 组和 1 530 °C-2 h 组图谱中的衍射峰,而 1 450 °C-2 h 组和 1 400 °C-2 h 组的则观察不到,说明大晶粒直接导致了样品中 m-ZrO₂ 含量的增加。

经过 5 h 的水热环境处理,所有的样品均可以观察到衍射峰,其中 1 400 °C-2 h 组的仍不明显,其他 3 组样品的峰都可以较为明显地从背底中区分出来,这 3 组样品峰的峰强也都差不多,从图谱上看,1 530 °C-5 h 组的峰最强,1 530 °C-2 h 和 1 450 °C-2 h 两组则差不多,不过对比 T(111) 峰,所有 4 组样品的峰的峰强都很小(图 3)。

经过 24 h 的水热处理(图 4),所有样品都能观察到较为明显的衍射峰,1 400 °C-2 h 组的峰仍然是最弱的,但也已经能从背底较为明显的区分出来。值得注意的是,1 450 °C-2 h 组的样品具有最强的峰,其次是 1 530 °C-5 h 组的。



A, 1 400 °C-2 h/0 h; B, 1 450 °C-2 h/0 h; C, 1 530 °C-2 h/0 h; D, 1 530 °C-5 h/0 h.

图 1 各组样品扫描电子显微镜观察结果

Figure 1 The SEM results of each group of the samples

结合样品单斜相含量的分析计算(表 4),1 450 °C-2 h 组在 24 h 老化后,其单斜相含量最高,故这组样品的强度下降也最大。

表 4 各组样品的 m-ZrO₂ 含量

Table 4 The contents of m-ZrO in each group of samples

Group	Contents of m-ZrO ₂ (%)		
	0 h	5 h	24 h
1 400 °C-2 h	1.12	1.59	2.06
1 450 °C-2 h	1.16	1.62	5.09
1 530 °C-2 h	1.43	1.72	3.54
1 530 °C-5 h	1.48	3.42	4.17

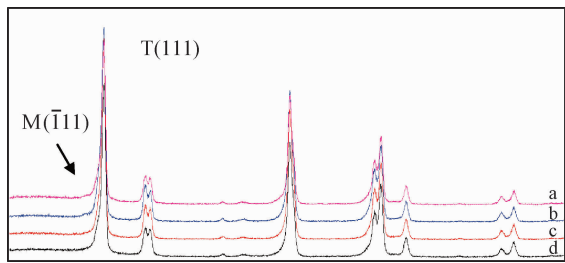
2.3 双轴弯曲强度的计算结果(表 5)

以其中最大 $\Delta\sigma = 821 - 714 = 107$ MPa 来估计强度损失,则最大的强度损失占原始强度的百分比为 $(107/821) \times 100\% = 13.1\%$,符合 ISO-13356-2008^[4]中所要求的老化实验给氧化锆陶瓷材料带来的强度损失 $\leq 20\%$ 的要求。

表 5 各组样品双轴弯曲强度 σ

Table 5 The biaxial flexural strengths of each group of samples

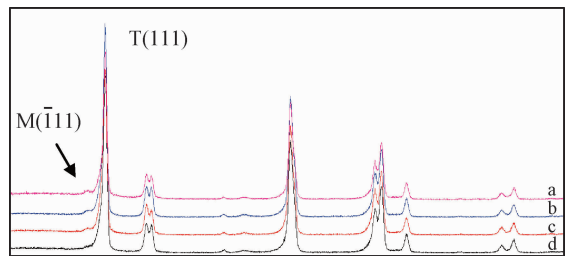
Group/Aging time	Biaxial flexural strengths/MPa		
	0 h	5 h	24 h
1 400 °C-2 h	834	822	799
1 450 °C-2 h	839	921	788
1 530 °C-2 h	821	980	714
1 530 °C-5 h	988	981	957



a, 1 530 °C-5 h/0 h; b, 1 530 °C-2 h/0 h; c, 1 450 °C-2 h/0 h; d, 1 400 °C-2 h/0 h.

图 2 未经老化的四组样品的对比

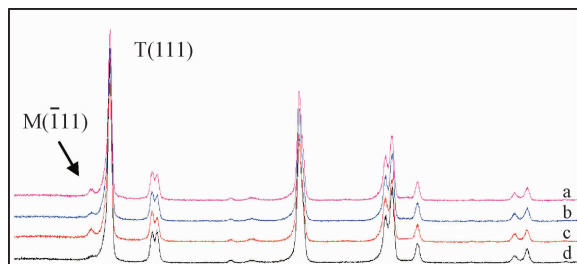
Figure 2 The comparison of four group of samples without aging



a, 1 530 °C-5 h/0 h; b, 1 530 °C-2 h/0 h; c, 1 450 °C-2 h/0 h; d, 1 400 °C-2 h/0 h.

图 3 老化 5 h 的 4 组样品的对比

Figure 3 The comparison of four groups of samples aged for 5 h



a, 1 530 °C-5 h/0 h; b, 1 530 °C-2 h/0 h; c, 1 450 °C-2 h/0 h; d, 1 400 °C-2 h/0 h.

图 4 老化 24 h 的 4 组样品的对比

Figure 4 The comparison of four group of samples aged for 24 h

3 讨论

3.1 晶粒尺寸及老化时间对各组样品强度的影响

Yoshimura 等^[7]根据实验观察归纳出 5 项 Y-TZP 老化现象的特点:(1) 老化现象在 200 ~ 300 °C 最为迅速,并与时间有关;(2) 老化是由于氧化锆四方相向单斜相转变引起,并伴有宏观及微观裂纹产生;(3) 相变过程由试件表面向深层发展;(4) 水及水蒸气加速氧化锆四方相向单斜相转变;(5) 减小晶粒尺寸或增加稳定剂的含量能延迟老化。本研究发现晶粒最小的一组(1 400 °C-2 h)样品和晶粒最大的一组(1 530 °C-5 h)样品的强度具有相似的变化规律(即这两组样品的双轴弯曲强度均随老化时间的增加而出现了下降趋势,特别是其中 1 530 °C-5

h 这一组样品的强度几乎呈直线下降,提示双轴弯曲强度随着晶粒尺寸的增加及老化时间的延长而下降。

1 450 °C-2 h 组与 1 530 °C-2 h 组的强度变化规律与前两组则明显不同,样品的初始强度和 1 400 °C-2 h 组相差不多,但经 5 h 的老化实验以后,两组样品的强度不降反增,然后再经过更长时间的老化,强度才大幅下降,其中以 1 450 °C-2 h 组下降的幅度最大,这一先升后降的强度变化规律显示,老化现象并非只带来强度的下降,而还有可能对氧化锆陶瓷材料起到强化作用。

3.2 单斜相含量对强度的影响

根据对各组样品单斜相含量的分析与计算,1 450 °C-2 h 组在老化 24 h 后,其单斜相含量最高,故这组样品的强度下降也最大。实验表明, Y-TZP 材料的单斜相含量随老化时间的延长而增加,单斜相越多,意味着相变区域越多、越大,材料的缺陷也越多,所以,长时间的老化会导致材料强度的降低。

3.3 对各组样品强度变化的分析

有研究发现^[8-10],老化现象最先从材料的表面开始,老化过程中,材料表面的 t-ZrO₂ 最先转变为 m-ZrO₂,同时附带 4% 左右的体积膨胀^[11],如果材料表面有大量的 t-ZrO₂ 相变为 m-ZrO₂,则说明材料的表层发生体积膨胀,等于是给内部的材料施加了一个压应力,使材料“预置”在一个压应力状态。当样品进行弯曲测试时,加载需首先克服材料的内压应力,然后才会造成材料的破坏,所以,由老化实验“预置”给材料的压应力,可以在一定程度上提高氧化锆陶瓷材料的强度。

在长时间老化之后,材料的相变区域扩大,不再像短时间老化那样仅局限在材料的表面,而已深入到材料内部,从而导致缺陷增多,造成材料的强度明显下降。结合样品单斜相含量的分析计算(表 4),1 450 °C-2 h 组在 24 h 老化后,其单斜相含量最高,故这组样品的强度下降也最大。

3.4 样品的强度受多种因素影响

本研究 1 400 °C-2 h 组的强度比 1 530 °C-5 h 组平均降低大约 160 MPa,细化晶粒的延迟老化作用似乎完全没有体现出来。细化晶粒确实可以增加材料的强度,但考虑到 Y-TZP 的相变增韧机制和样品缺陷导致的强度下降,实际的晶粒尺寸差异在 0.1 ~ 0.3 μm,由此带来的强化效果的差异极为有限,而对 Y-TZP 材料来说,材料本身的缺陷和相变增韧机制才是对强度影响最大的因素。1 530 °C-5 h 组的晶粒更大,在破坏时更容易发生相变,由此带来

的强度增加远大于细化晶粒对强度的贡献,所以 1 530 °C-5 h 组的双轴弯曲强度会比 1 400 °C-2 h 组高出大约 160 MPa。Y-TZP 材料的双轴弯曲强度随老化时间和晶粒大小的变化规律较为复杂,其影响因素很多,如晶粒大小、临界晶粒尺寸、老化时间和缺陷情况等且不一定表现出简单的线性关系。

本实验样品的强度值较低,强度最大的 1 530 °C-5 h 组也没有超过 1 000 MPa,可能是由于样品在磨削和抛光过程中受到了较大的损伤,使得材料内部有较多的缺陷,从而导致样品整体强度的下降。

综上,氧化锆陶瓷的强度在整体上随单斜相的增加而呈下降趋势,但在一定范围内,老化作用在一定程度上可以增加氧化锆陶瓷的强度。本实验提示,适当的烧结温度及保温时间在一定程度上可以增强氧化锆陶瓷的强度,这无疑为口腔全瓷修复技术的进一步完善提供理论依据。Y-TZP 是一个复杂的体系,其相变增韧机制及老化现象受其成分及制作成型工艺制约,在性能上也表现出它的多样性,目前人们尚未完全掌握其内在规律,故迄今尚没有一种 LTD 的机制可以解释 Y-TZP 老化的全部实验现象。期待陶瓷材料学家今后能逐步揭开氧化锆陶瓷老化现象的奥秘,为口腔修复提供性能更加优异的陶瓷材料。

参考文献

- [1] Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 solid electrolyte after aging[J]. Solid State Ionics, 1981, 3(4): 489-495.
- [2] Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low temperature aging of Y-TZP ceramics[J]. J Am Ceram, 1999, 82: 2150-2154.
- [3] Lugi V, Sergio V. Low temperature degradation-aging-of zirconia: a artical review of the relevant aspects in dentistry[J]. Dent Materials, 2010, 26: 807-820.
- [4] ISO 13356; Implants for surgery—ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia(Y-TZP)[S]. 2 ed. Switzerland: International Organization for Standardization, 2008.
- [5] Jérôme C. What future for zirconia as a biomaterial[J]? Biomaterials, 2006, (27): 535-543.
- [6] ISO 6782; Dentistry—ceramic materials[S]. 3 ed. Switzerland: International Organization for Standardization, 2008.
- [7] Yoshimura M. Phase stability of zirconia[J]. Am Ceram Sot Bull, 1988, 67(12): 1950-1955.
- [8] Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, et al. Role of H_2O on the degradation process of Y-TZP[J]. J Mater Sci Lett, 1987, 6(4): 465-467.
- [9] Yoshimura M, Noma T, Kawabata, et al. The effects of high-temperature and high-pressure water on the low temperature degradation behaviour of Y-TZP[J]. J Ceram Sot Jpn Znt Ed, 1989, 96(3): 263-268.
- [10] Noma T, Yoshimura M, Somiya S. Effect of cooling rate on the properties and the nanostructures of Y-TZP[J]. Report Lab Eng Mats, Tokyo Inst Tech, 1988, 13: 47-58.
- [11] 熊炳昆. 二氧化锆制备工艺与应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008: 11.

(2010-10-22 收稿)
(本文编辑:王 蕾)

· 消息 ·

北京大学人民医院栗占国教授荣获 2010 年度“美国中华医学基金会杰出教授奖”

在 2010 年“美国中华医学基金会杰出教授奖”获得者名单中,北京大学人民医院栗占国教授等 6 位中国知名专家获得该项荣誉。

“美国中华医学基金会杰出教授奖”是中美医学合作领域最高的学术荣誉之一,每年评选 1 次,每次评选 5~10 人。获奖的杰出教授将担任美国中华医学基金会指派的咨询、评审等工作 and 参加有关会议。

该评选主要依据学术成就、影响力和国际交流能力。2010 年评选邀请了美国医学院协会终身主席、欧洲内科发展

基金会主席、美国辛辛那提大学副校长、美国加州大学副校长和美国哈佛医学院前副院长 5 人担任评审专家。据悉,2010 年度全国有 20 余人参加面试,6 人获得通过。

此次栗占国教授因其在免疫病及临床免疫方面的杰出成就、影响力和国际交流能力而获奖,成为继 2008 年柯杨教授荣获“美国中华医学基金会杰出教授奖”之后,北京大学医学部获此殊荣的第 2 位学者。

(北京大学人民医院)