

氧化铝改性钾长石牙科陶瓷的研究

高 辉¹, 张光磊², 邵长涛²

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 2. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050043)

摘 要: 利用氧化铝的颗粒增强作用, 采用常规烧结法制备了氧化铝改性钾长石牙科陶瓷。通过实验确定了钾长石复合陶瓷的最佳烧结工艺, 分析了工艺条件对烧结效果、可加工性、显微硬度和抗弯强度等性能的影响。用 XRD、SEM 对钾长石复合材料进行了表征。研究表明: 添加氧化铝可以提高钾长石的烧结温度, 当 Al_2O_3 添加量为 20wt% 时, 其最佳烧结温度为 1200℃, 相对密度达 97.9%。此外, 添加氧化铝可以显著改善钾长石陶瓷的性能, 当 Al_2O_3 添加量为 5wt% 时, 钾长石瓷的磨削率达到最大, 当 Al_2O_3 添加量为 20wt% 时, 钾长石瓷的显微硬度提高了 26.9%。并且随着氧化铝添加量的增加, 钾长石陶瓷的抗弯强度逐渐增强。

关 键 词: 牙科陶瓷; 常规烧结; 改性; 钾长石
中图分类号: TQ171; R783 **文献标识码:** A

Research on Alumina Modified Feldspathic Dental Ceramics

GAO Hui¹, ZHANG Guang-Lei², SHAO Chang-Tao²

(1. College of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Material Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: Alumina modified feldspathic dental ceramics were fabricated by common sintering method, using alumina as an additive to strengthen and toughen the feldspathic ceramics. The prescription and the sintering technology of the feldspathic ceramics composite materials were identified. The influences of sintering technology on the machinability, the microhardness and the flexural strength were discussed. The feldspathic ceramics composite materials were characterized by XRD and SEM. The results reveal that the sintering temperature of feldspathic ceramics is raised with the increase of alumina content. Where the relative density of the feldspathic ceramics added with 20wt% Al_2O_3 reach 97.9% after sintered at 1200℃. Furthermore, the property of feldspathic ceramics is improved obviously with the addition of alumina. The abrasion rate reaches the maximum with the addition of 5wt% alumina, the microhardness is increased by 26.9% with addition of 20wt% Al_2O_3 , and the flexural strength is increased with the increase of alumina content.

Key words: dental ceramics; common sintering; modification; feldspathic

陶瓷的化学稳定性高、生物相容性好、热膨胀系数与牙体组织相接近, 并且具有与牙组织相近的光折射、散射系数, 可以再现天然牙的透明度、色深及组织纹理, 是制作人工牙的理想材料^[1-2]。随着计算机工业的发展及向各个行业的渗透, CAD/CAM 技术开始逐渐应用于牙科修复领域^[3-4], 可切削牙科陶瓷也就应运而生。钾长石瓷便是一种

可以利用 CAD/CAM 系统或 Celay 机加工的可切削陶瓷。

钾长石瓷制作工艺简单, 不需要复杂设备和太高的成本; 切削后不需饰瓷, 方便患者, 能够一次完成修复过程; 颜色与牙体的颜色最为接近, 能以假乱真, 满足消费者的审美要求^[5]。因此以长石质牙科陶瓷为基础的“烤瓷牙”在牙科美容领域的临

收稿日期: 2010-11-02; 收到修改稿日期: 2010-12-28

基金项目: 河北省自然科学基金(E2009000901) Natural Science Foundation of Hebei Province (E2009000901)

作者简介: 高 辉(1981-), 女, 博士研究生. E-mail: gh-online@163.com

通讯作者: 张光磊, 副教授. E-mail: gl-zhang@163.com

床应用比较广泛. 但长石类陶瓷材料的抗弯强度仅有 50~80MPa, 强度低^[6]、韧性差, 无法承受较大载荷, 应用受到一定的限制. 人们通过改变陶瓷材料的晶体结构来提高其机械强度^[7], 目前在牙科临床广泛应用的晶体增强相主要有: 石榴石增强相^[8], IPS Empress^[9]便是一种以石榴石为增强相的长石瓷, 石榴石含量在 35%~55% 范围, 结晶尺寸为 3~10 μm , 抗弯强度约为 120 MPa; 氧化铝增强相, 目前临床应用以玻璃渗透氧化铝瓷和高纯氧化铝瓷为主, In-Ceram^[10]是一种玻璃渗透氧化铝瓷, 其抗弯强度可达 450MPa 以上. 利用氧化锆相变增韧原理, 在 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-F 系可切削微晶玻璃中加入氧化锆增强相, 可以显著提高其韧性和强度^[11-13].

对于可切削钾长石瓷, 国内并无同类产品问世, 在前期科研的基础上^[14-16], 本实验进一步研究钾长石瓷的改性问题. 基于颗粒增韧、增强机理, 采用了氧化铝颗粒对钾长石瓷进行了改性研究, 提高钾长石瓷的硬度和强度.

1 实验方法

1.1 原料及制备工艺

高纯氧化铝粉(分析纯, 99%, 天津市标准科技有限公司); 钾长石(灵寿县川石矿物加工厂), 钾长石的化学组成见表 1 所示.

采用 85-1 恒温磁力搅拌器对钾长石除杂(主要为 Fe₂O₃), 烘干备用, 以高纯氧化铝粉和除杂后的钾长石为原料, 并以设计的配比采用 KQM-X4Y/B 行星式四头球磨机高能球磨. 采用 DY-20 台式电动压片机在 30MPa 的压力下压制粉体成型, 最后成型素坯在 KSL1700X 高温烧结炉进行分段烧结. 烧结工艺为: 先以 10℃/min 的升温速率升到 1000℃并保温 60min, 再以 5℃/min 的升温速率分别升到 1100℃、1150℃、1200℃和 1300℃, 并保温 120min. 烧结完成后随炉冷却.

然后, 考虑保温时间的影响, 由于在 1150℃时试样未达到理想烧结密实度, 而在 1200℃保温 2h 的情况下, 试样出现熔融现象, 所以在 1200℃设置保温时间, 分别保温 10、30、60 和 120min. 以确定最佳的烧结制度.

本实验系统研究了钾长石中分别添加 5wt%、

10wt%、20wt%的 Al₂O₃ 进行改性的三组试样.

1.2 性能测试

用阿基米德排水法测量烧结体的相对密度; 用自行设计的陶瓷磨削加工性能测试设备测试加工性能^[17]; 在电子万能力学试验机上测试三点弯曲强度; 采用 HV-1000B 型显微硬度计测量其显微硬度; SEM 观察断面形貌, 分析烧结体微观结构; XRD 确定烧结体的物相组成.

2 结果与讨论

2.1 烧结效果与相对密度

氧化铝改性钾长石陶瓷烧结体表面颜色为乳白色. 图 1 是在相同的保温时间(120min)下, 添加不同氧化铝试样的温度-相对密度曲线, 可以看出, 试样的相对密度随温度的升高先增加后降低, 在 1150℃时相对密度达到最大, 继续升温出现过烧, 试样熔融, 气孔增大, 密度下降, 其中氧化铝添加量为 5wt%时, 达到最佳相对密度 93.2%.

图 2 是在相同的烧结温度(1200℃)下, 添加不

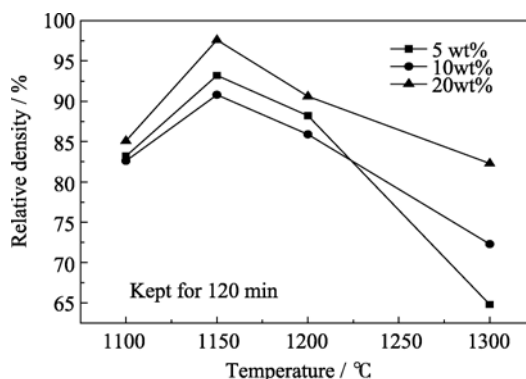


图 1 添加不同氧化铝试样的相对密度随烧结温度的变化曲线
Fig. 1 Changes of relative density of the sample adding with different contents of Al₂O₃ with sintering temperatures

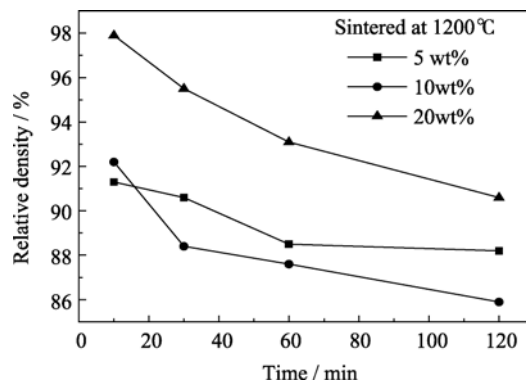


图 2 添加不同氧化铝试样的相对密度随保温时间的变化曲线
Fig. 2 Change of relative density of the sample adding with different Al₂O₃ contents with holding times

表 1 钾长石化学组成/wt%

Table 1 Chemical composition of feldspathic /wt%

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
68.98	1.10	0.40	17.54	8.26	3.40	0.32

同氧化铝试样保温不同时间的相对密度变化曲线. 保温 10min 烧结最密实, 随着保温时间的延长, 出现过烧, 试样熔融, 气孔增大, 导致密度下降. 其中氧化铝添加量为 10wt% 时和氧化铝添加量为 20wt% 时分别达到最佳相对密度 92.2% 和 97.9%.

2.2 力学性能测试及其影响因素分析

试样的可加工性能用磨削率来表示, 如图 3 所示, Al_2O_3 的添加量对长石瓷的可加工性能有明显的影响, 随着 Al_2O_3 添加量的增加, 长石瓷的磨削率先增加后减少. 当 Al_2O_3 的添加量为 5wt% 时, 长石瓷的磨削率达到最大, 这主要是由于加入 Al_2O_3 之后试样被 Al_2O_3 增韧, 脆性不再那么大, 塑性增加, 可加工性能相应提高. 但如果 Al_2O_3 添加量过大就无法起到增韧的效果, 反而增加了磨削的阻力, 降低了磨削率.

采用 HV-1000B 型显微硬度计分别测量了添加 5wt%、10wt% 和 20wt% 氧化铝的试样的显微硬度, 荷载为 9.8N, 保载时间为 15s, 如图 4 所示. 随着氧化铝添加量的增加, 钾长石瓷的显微硬度逐渐增大, 其中添加 20wt% 氧化铝试样的显微硬度可达

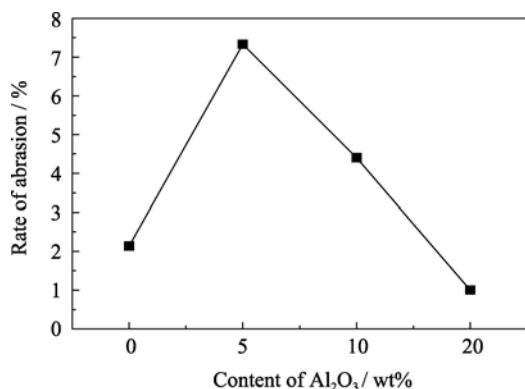


图3 氧化铝不同添加量下样品的磨削率变化

Fig. 3 Rate of abrasion for alumina modified feldspathic ceramics with the content of alumina

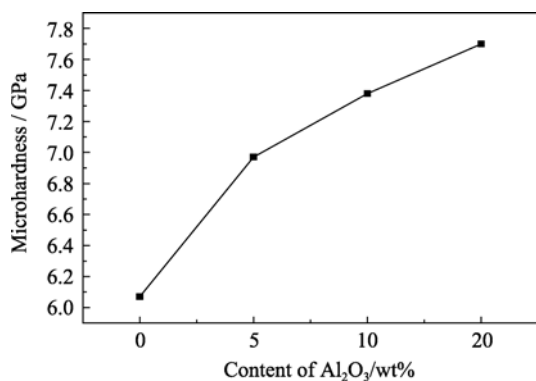


图4 氧化铝不同添加量下样品的显微硬度变化

Fig. 4 Microhardness of alumina modified feldspathic ceramics with different contents of alumina

7.70GPa, 较纯钾长石瓷显微硬度提高了 26.9%.

对纯钾长石瓷和添加 20wt% 氧化铝的试样进行三点弯曲强度的测试, 两者弯曲强度分别为 88 和 124MPa, 可见氧化铝起到了增强的目的. 实验以氧化铝颗粒作为增韧剂, 烧制钾长石牙科陶瓷. 当钾长石基体产生微裂纹时, 在裂纹扩展过程中, 裂纹前端遇到氧化铝晶体, 裂纹会发生倾斜和扭转, 增加材料韧性. 同时, 在裂纹尖端后方由氧化铝晶体联接裂纹的两个表面并提供使两个裂纹面相互靠近的应力, 即闭合应力, 这样导致应力场强度因子随裂纹扩展而增加, 从而起到增韧的作用^[18].

2.3 微观结构及物相分析

图 5 为不同氧化铝添加量的钾长石瓷断口形貌的扫描电镜照片. 试样 a、b 和 c 的氧化铝添加量分别为 5wt%、10wt% 和 20wt%, 采用常规烧结法, 先

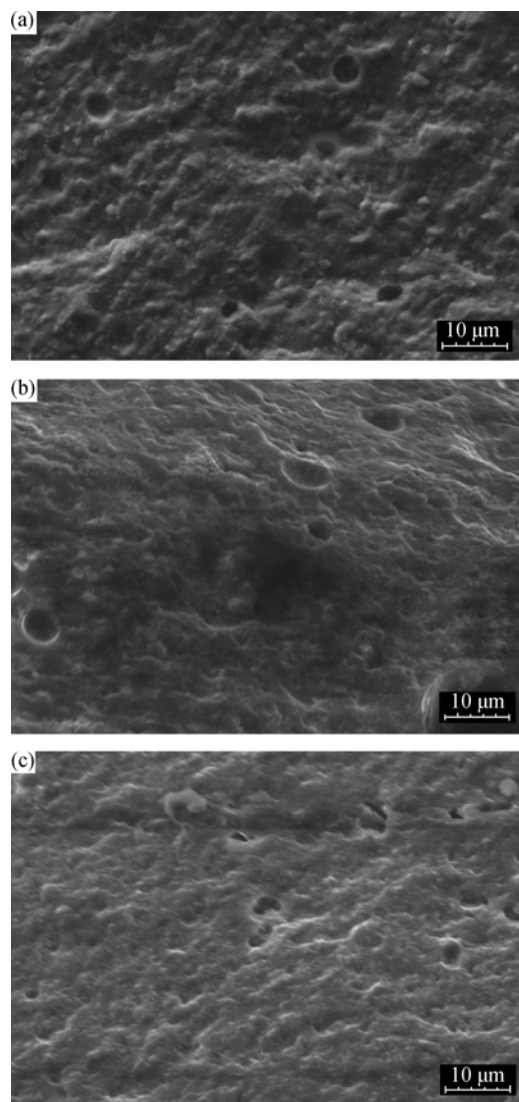


图5 氧化铝改性钾长石试样断口 SEM 照片

Fig. 5 SEM fracture morphologies of alumina modified feldspathic ceramics

(a) 5wt%; (b) 10wt%; (c) 20wt%

以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 1000°C , 并保温 60min, 再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别升到 1150°C 、 1200°C 和 1300°C , 并分别保温 120、10 和 10min, 烧结完成后随炉冷却. 其达到的最佳相对密度分别为 93.2%、92.2% 和 97.9%.

如图 5 所示, (c)断口非常平整, 看不到明显的晶相与基体的界面, 存在少量微孔和微裂纹; (a)和 (b)断口粗糙, 含有大气孔. 分析其原因, 由于配料烧结之前, 粉料颗粒之间存在空隙. 随着温度升高, 颗粒的边缘开始熔化, 填充颗粒间的空隙, 坯体开始收缩. 但并非所有的空隙都会被填充, 有一部分空隙被周围粘度较高的熔体包围, 形成封闭气孔. 同时, 配合料在熔化过程中, 由于各组份的一系列的化学反应和易挥发组分的挥发, 释放出大量气体. 随着温度的升高, 分散在熔体中的微小气孔开始聚集长大, 生成尺寸更大的圆形气孔.

对 c 试样进行 XRD 物相分析, 如图 6 所示. 可以看出, 氧化铝改性钾长石瓷的主要晶相是氧化铝, 图谱中没有钾长石的特征衍射峰, 呈现的是漫散包, 说明钾长石基本以玻璃相的形式存在.

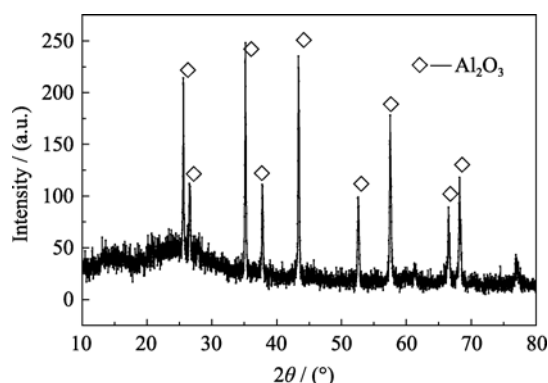


图 6 氧化铝改性钾长石试样的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of alumina modified feldspathic ceramics

3 结论

1) 用氧化铝改性钾长石后会提高钾长石的烧结温度, 当 Al_2O_3 的添加量为 20wt% 时, 其最佳的烧结工艺是: 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 1000°C , 保温 60min, 再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 1200°C , 保温 10min, 烧结完成后随炉冷却, 此时其相对密度为 97.9%, 到达了理想的密度.

2) Al_2O_3 的添加量对钾长石瓷的可加工性能有明显影响, 随着 Al_2O_3 添加量的增加, 钾长石瓷的磨削率先增加后减少. 当 Al_2O_3 的添加量为 5wt% 时, 钾长石瓷的磨削率达到最大.

3) 随着 Al_2O_3 的添加量的增加, 钾长石瓷的显微硬度逐渐增大, 其中含 Al_2O_3 20wt% 时, 其显微硬度较纯钾长石瓷增加了 26.9%, 其抗弯强度可达 124MPa.

参考文献:

- [1] 谭建国, 周永胜. 牙科陶瓷材料. 中国实用口腔科杂志, 2009, 2(7): 395–397.
- [2] Fatma H E, Moenis A A, Yousry M H. Preparation and characterization of some multicomponent silicate glasses and their glass-ceramics derivatives for dental applications. *Ceramics International*, 2009, 35(3): 1211–1218.
- [3] Sindel J, Petschelt A, Grellner F, et al. Evaluation of subsurface damage in CAD/CAM machined dental ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1998, 9(5): 291–295.
- [4] Yin L, Song X F, Song Y L, et al. An overview of in vitro abrasive finishing & CAD/CAM of bioceramics in restorative dentistry. *International Journal of Machine Tools and Manufacturer*, 2006, 46(9): 1013–1026.
- [5] 骆小平, 赵云凤. 牙科全瓷冠修复的研究进展. 中华口腔医学杂志, 2000, 35(2): 158–160.
- [6] 胡双, 陈汉斌, 文进. 牙科陶瓷的增韧补强方法及其应用现状. 口腔材料器械杂志, 2007, 16(3): 157–159.
- [7] Chen Ya-Ming, Smales Roger J, Yip Kevin H K, et al. Translucency and biaxial flexural strength of four ceramic core materials. *Dental Materials*, 2008, 24(11): 1506–1511.
- [8] 张脉官, 于长风, 朱小平, 等. 石榴石在牙科陶瓷中的应用及研究现状. 中国陶瓷工业, 2004, 11(2): 36–38.
- [9] Cattell M J, Knowles J C, Clarke R L, et al. The biaxial flexural strength of two pressable ceramic systems. *Journal of Dentistry*, 1999, 27(3): 183–196.
- [10] Susana M S M, Andre R S, Marco A B, et al. Mechanical strength and subcritical crack growth under wet cyclic loading of glass-infiltrated dental ceramics. *Dental Materials*, 2010, 26(5): 483–490.
- [11] 俞冰, 梁开明, 顾守仁 (YU Bin, et al). $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ 系可切削生物微晶玻璃的制备. 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, 30(1): 77–80.
- [12] Guazzato Massimiliano, Albakry Mohammad, Ringer Simon P, et al. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dental Materials*, 2004, 20(5): 441–448.
- [13] Guazzato Massimiliano, Proos Kaarel, Quach Linda. Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain / zirconia (Y-TZP) dental ceramics. *Biomaterials*, 2004, 25(20): 5045–5052.
- [14] 张久兴, 张光磊, 钟涛兴. 放电等离子烧结法制备牙科陶瓷的研究. 功能材料与器件学报, 2005, 11(1): 79–82.
- [15] 张光磊, 张久兴, 钟涛兴. 牙科陶瓷的发展与全瓷修复技术的应用. 北京生物医学工程, 2006, 25(1): 109–113.
- [16] 张光磊, 高辉, 张振庭, 等. 牙科长石瓷的可加工性研究. 功能材料, 2007(38): 1800–1802.
- [17] 石家庄铁道学院. 陶瓷磨削加工性能测试方法及其设备. CN, Y, 200810055204.X. 2009.1.7.
- [18] 张国军, 金宇哲 (ZHANG Guo-Jun, et al). 颗粒增韧陶瓷的增韧机理. 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1994, 22(3): 259–269.