

齿科用氧化锆陶瓷韧性研究进展

朱东彬^{1,2}, 宋艳军², 梁金生², 张晓旭¹, 楚锐清¹, 吴民强¹

(河北工业大学 1. 机械工程学院; 2. 生态环境与信息特种功能材料教育部重点实验室, 天津 300130)

摘要: 氧化锆陶瓷具有高强度、高韧性、高硬度、耐磨损、生物相容性好等优点, 广泛应用于齿科修复。但氧化锆陶瓷相变增韧会缩短其服役寿命, 尤其在极潮湿的口腔唾液等复杂的生物化学条件下, 因承受咀嚼力、温度的频繁变化, 而导致其失效断裂。本文概述了氧化锆陶瓷在齿科修复领域的应用研究进展, 总结了氧化锆陶瓷的增韧机理以及常用齿科氧化锆陶瓷的研究现状, 并对临床服役中氧化锆陶瓷的韧性老化现象进行分析, 总结了韧性老化机理及其预防措施和方法。随着齿科氧化锆陶瓷综合力学性能的提高以及健康功能化的未来需求, 其在生物医用领域的应用将会越来越广泛。

关键词: 氧化锆; 齿科; 韧性; 老化; 健康功能化; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Progress of Toughness in Dental Zirconia Ceramics

ZHU Dong-Bin^{1,2}, SONG Yan-Jun², LIANG Jin-Sheng²,
ZHANG Xiao-Xu¹, CHU Rui-Qing¹, WU Min-Qiang¹

(1. School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. Key Laboratory of Special Functional Materials for Ecological Environment and Information of Ministry of Education, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Zirconia, attributable to high strength, toughness, hardness, and excellent wear resistance, as well as favorable biocompatibility, has been increasingly and widely applied to dental restoration. However, the phase transformation toughness of zirconia ceramics improves at the cost of service life deterioration. And zirconia ceramics may suffer failure and fracture after long-term mastication in the oral surroundings due to frequent changes in temperature and masticatory force, especially in the extremely complex biochemistry surroundings, such as fairly moist oral cavity and saliva. The research progress of zirconia ceramics in the field of dental restoration, toughening theories and their research state of dental ceramics were reviewed. This paper also summarized the issue of toughening degradation which is occurred in clinical application, and elucidated the mechanism and approaches. With the enhancement of comprehensive mechanical properties and the future demand for healthy functionalization, zirconia ceramics will be more widely applied in the biomedical field.

Key words: zirconia; dentistry; toughening; degradation; healthy functionalization; review

氧化锆(ZrO_2)陶瓷具有优良的力学性能、生物相容性、美学性能等, 被广泛应用于义齿修复及髋关节替换^[1-2]。特别是 Garvie 等^[3]发现四方相 $t \rightarrow$ 单斜相 m 的相变可提高氧化锆陶瓷的断裂韧性以来,

它在生物医用领域的应用更加广泛。

氧化锆有三种同素异构体: 单斜相(monoclinic, $P2_1/c$)、四方相(tetragonal, $P4_2-nmc$)、立方相(cubic, $Fm\bar{3}m$)。三者在不同温度下会发生晶型转变, 其中

收稿日期: 2017-06-05; 收到修改稿日期: 2017-09-11

基金项目: 河北省自然科学基金(E2013202128, E2018202200) Natural Science Foundation of Hebei Province (E2013202128, E2018202200)

作者简介: 朱东彬(1975-), 男, 博士, 副教授. E-mail: zhudongbin@hebut.edu.cn

950℃左右降温时存在 $t \rightarrow m$ 马氏体相变, 会产生 3%~5% 体积膨胀及 1%~7% 剪切应变^[4]。如果 $t\text{-ZrO}_2$ 在室温能够稳定存在, 就可利用 $t \rightarrow m$ 马氏体相变来提高氧化锆陶瓷的韧性^[5-6]。通常可通过加入 Y_2O_3 、 CeO_2 、 CaO 、 MgO 等稳定剂的方法来使 $t\text{-ZrO}_2$ 保存到室温并稳定存在^[7]。

1969 年, Helmer 等首次将氧化锆陶瓷应用于生物医用领域, 可替代氧化铝、金属钛等股骨头修复体^[8]。氧化锆在骨科的研究主要考虑氧化锆的力学性能、耐磨性及生物相容性^[9]。陶瓷在齿科中的应用可以追溯到 1774 年, 法国药剂师 Duchateau 及牙科医生 De Chemant 制作出世界上第一颗陶瓷义齿, 但此陶瓷义齿韧性较差; 1886 年 Land 首次采用铂箔基底烧制出瓷嵌体和瓷全冠, 1956 年后此项技术得到进一步发展, 成为比较成熟的金属烤瓷牙技术^[10-11]。此技术完美结合了金属的高强度与瓷的天然色泽, 但如果金属与陶瓷结合不良易导致崩瓷, 长期使用个别金属还会渗出有毒物质。

近年来, 金属烤瓷牙技术逐渐被氧化锆全冠技术所取代。20 世纪 90 年代初, 氧化锆全冠开始采用具有高度柔性的计算机辅助设计/计算机辅助制造 (CAD/CAM) 技术加工成形, 然后利用饰面长石瓷进一步提高其美学性能^[12-13]。氧化锆全冠具有优异的生物相容性及力学性能, 色泽自然、逼真。

然而, 在研磨或喷砂等加工过程中, 由于 $t\text{-ZrO}_2$ 的亚稳定性使陶瓷表面易发生 $t \rightarrow m$ 应力诱导相变, 虽然 $t \rightarrow m$ 相变可以提高氧化锆陶瓷的强度及韧性, 但同时因形成微裂纹而导致老化, 尤其是氧化锆陶瓷处于潮湿的空气、水或水蒸气的服役环境中更易诱发老化^[14-15]。研究表明氧化锆的低温老化的温度范围在室温至 400℃左右, 很明显人体温度 37℃也在这个范围^[16]。氧化锆陶瓷应力诱导相变对水及温度的敏感性, 使其服役力学性能明显下降, 这也是齿科用氧化锆陶瓷目前急需解决的问题。

本文从氧化锆陶瓷的增韧机制出发, 总结分析了常用齿科氧化锆基陶瓷, 并概述了齿科氧化锆陶瓷的韧性老化机理及防老化措施。最后, 对健康功能化氧化锆陶瓷在生物医用领域的应用进行了展望。

1 氧化锆陶瓷增韧机制

1.1 相变条件

氧化锆陶瓷 $t \rightarrow m$ 相变对温度、应力变化比较敏感, 相变晶粒也会受到整个体系自由能的影响。相变时单独晶粒的体系自由能的变化由公式(1)^[17]表示:

$$\Delta G = -V_p \Delta G_0 + \Delta V = -V_p \Delta G_0 - \Delta V_p e_{ij}^T \left[P_{ij}^A + \left(\frac{1}{2} \right) P_{ij}^i \right] \quad (1)$$

ΔG_0 —相变与未相变的每摩尔化学能的自由能差;

V_p —晶粒体积;

P_{ij}^A 、 P_{ij}^i —施加应力、晶粒相变时的应力;

e_{ij}^T —无约束应力时的应变;

P_{ij} 、 e_{ij} —作用于外法线沿 i 轴平面, j 轴方向的应力应变。

该公式适用于材料被施加应力的情况, 从热力学角度($\Delta G \leq 0$)得出相变所需的应力必须满足以下条件:

$$P_{ij}^A e_{ij}^T \geq -P_{ij}^i e_{ij}^T / 2 - \Delta G_0 \quad (2)$$

处于压应力状态的微裂纹尖端的不同程度偏离其原来平衡位置后处于弹性应变状态, 引起能量的升高并产生内应力, 应力 P_{ij}^A 可通过平面应变弹力学公式获得:

$$\begin{Bmatrix} P_{yy}^A \\ P_{xx}^A \\ P_{xy}^A \end{Bmatrix} = \frac{K_I \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\sqrt{2\pi r}} \begin{Bmatrix} 1 - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right) \\ 1 + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right) \end{Bmatrix} \quad (3)$$

$$P_{zz}^A = \nu (P_{xx}^A + P_{yy}^A) \quad (r \leq a) \quad (4)$$

式中 K_I —应力强度因子;

ν —泊松比;

r —距裂纹尖端的距离;

a —裂纹长度;

θ —裂纹平面的角坐标;

将公式(3)、(4)代入公式(2)后所得的结果即是位于裂纹尖端单个晶粒相变所需要的能量, 只有大于该值相变才会发生。

1.2 增韧机理

与金属相比, 陶瓷材料的断裂韧性通常低 1~2 数量级。氧化锆陶瓷可以通过不同的增韧方式来提高其断裂韧性, 主要增韧机理有: 应力诱导相变增韧、微裂纹增韧、微裂纹的弯曲、分叉与桥接增韧、晶须增韧、弥散增韧、细晶强化、纤维增韧等, 在实际应用中氧化锆陶瓷材料韧性的提高往往是多种增韧机制共同作用的结果。目前实验室测量氧化锆陶瓷断裂韧性应用最多的方法有: 单边切口梁法 (SENB) 和压痕法 (IM)。

氧化锆陶瓷韧性的研究早在 20 世纪 50 年代就已经开始, 1975 年之后随着相变现象被发现, 一些研究者^[5,18]认为应力诱导相变增韧是氧化锆陶瓷因

外应力作用而产生裂纹, 裂纹尖端的应力能够诱发 $t \rightarrow m$ 马氏体相变(如图 1 所示为应力作用下发生的 $t \rightarrow m$ 相变过程), 相变晶粒产生的体积膨胀会抑制裂纹扩展, 从而提高材料的韧性。但是, 在相变初始阶段, 裂纹尖端 120° 夹角内存在的膨胀变形会引起 ZrO_2 韧性降低, 如图 2 所示, 之后体积膨胀会抑制裂纹扩展, 使韧性迅速提高, 当裂纹扩展至 5~10 h 时, 断裂韧性增长缓慢^[19]。

Mcmeeking 等^[20]首次提出残余应变场会诱发相变并抑制微裂纹扩展从而提高材料韧性, 可以通过微裂纹尖端附近的颗粒变形造成应力集中程度来评

估韧性提高大小。若想应力诱导相变增韧机制发挥作用, 则需要: 1) 氧化锆粒径尺寸须小于临界相变尺寸; 2) 外加作用力须大于相变形核所需势垒(2.1 内容); 3) 基体材料对氧化锆具有约束力。同时相变量的增加也成为评估韧性提高的另一种方法, Amazigo 等^[21]认为相变强度 w 和相变体积含量 V_f 具有以下函数关系:

$$w = \frac{1+\nu}{1-\nu} \left(\frac{E V_f \theta_p}{E_m} \right) \quad (5)$$

其中, ν 、 E 是泊松比及弹性模量, θ_p 和 E_m 是净应变和相变诱导临界应力。可见相变含量越多、相变诱导临界应力越小, 相变强度越高。

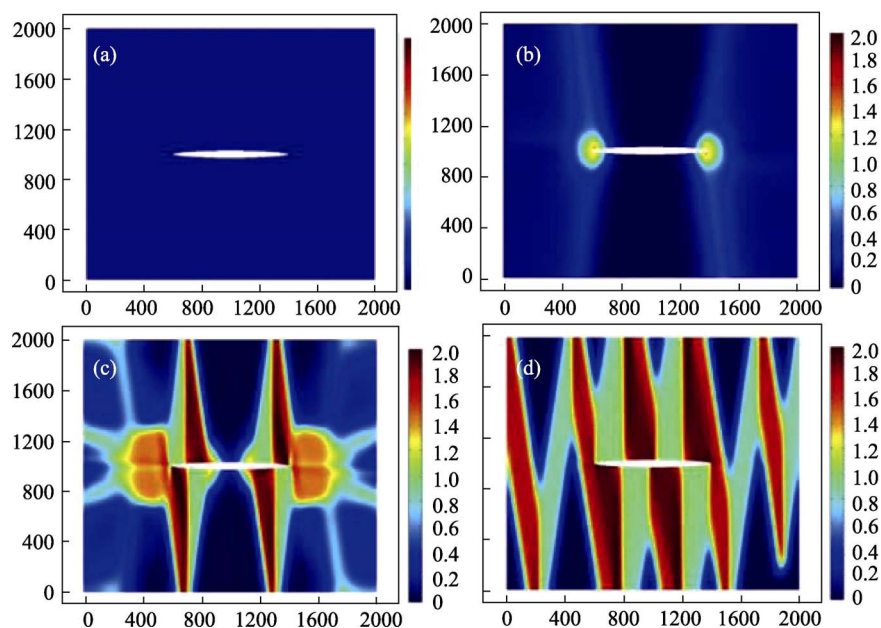


图 1 应力诱导 $t \rightarrow m$ 相变过程^[6]

Fig. 1 Nucleation and evolution of monoclinic phase in a cracked tetragonal single crystal under tension stress^[6]

(a)–(d): Correspond to time 0, 1.4 μs , 1.6 μs , 2.5 μs , respectively

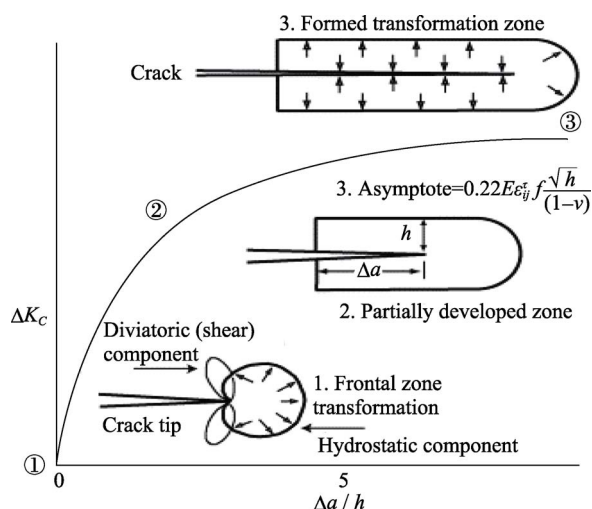
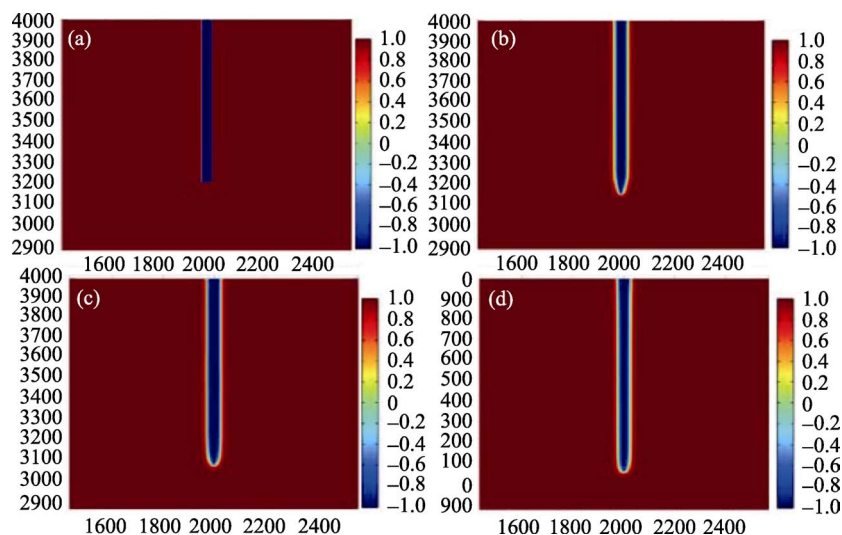


图 2 相变区中裂纹扩展伴随韧性提高的示意图^[19]

Fig. 2 Schematic illustration of transformation zone and toughness increment developed with crack extension^[19]

在外力作用下, 氧化锆陶瓷材料既会诱发主裂纹外, 还会产生微裂纹, Griffith 微裂纹强度理论认为物体内部储存的弹性应变能的降低是裂纹扩展的动力, 因此微裂纹的产生会降低相变区域的弹性模量, 分散和吸收主裂纹产生的能量从而提高材料的断裂能起到增韧效果。Zhao 等^[22]利用双相场模型模拟相变及裂纹扩展过程, 如图 3 所示 0、1.2、4.8、10 μs 时裂纹扩展情况, 相变释放了裂纹尖端的应力, 相变发生后裂纹扩展速率降低。由于相变后 m 相与变形区交界处应力重新分配, 微裂纹尖端会很快闭合。Mamivand 等^[6]认为相变后裂纹尖端的晶粒优先在裂纹表面产生, 导致裂纹表面发生 $t \rightarrow m$ 相变, 吸收表面因膨胀而产生的应力能, 从而引起微裂纹闭合。

氧化锆陶瓷微裂纹弯曲、分叉和桥接增韧是在材料显微结构中通过人为控制或放置一些障碍物阻

图 3 裂纹扩展过程^[22]Fig. 3 Magnified view of the crack evolution^[22](a)–(d): Correspond to time 0, 1.2 μs , 4.8 μs , 10.0 μs , respectively

碍裂纹的运动,使裂纹扩展过程中必须改变方向绕过障碍物才能够继续进行,增加裂纹扩展路径,从而达到增强增韧的目的。Smirnov 等^[23]通过放电等离子体烧结工艺制备出 ZrO_2/Ta 金属陶瓷复合材料,如图 4 所示,具有延展性的薄片金属 Ta 在材料断裂时不仅可以吸收裂纹尖端的能量,而且可以使裂纹出现偏转和桥接、裂纹尖端应力松弛现象,同时 Ta_2O_5 的存在也会促使 ZrO_2 发生相变,使氧化锆的断裂韧性提高了 56%。

晶须增韧是利用晶须高弹性模量、高强度优点来分散基体外加应力,晶须钉扎住裂纹后会阻止裂纹的扩展,从而提高材料的韧性。具有较大长径比的晶须为裂纹的偏转提供更长的路径,并抑制晶粒的迁移以及界面纤维拔出,从而更有助于提高材料的韧性。Liu 等^[24]采用快速烧结法制备 $\text{SiC}_w/\text{ZrO}_2$ 陶瓷, SiC 晶须均匀分布在基体中并与基体形成紧密结合的锯齿形态,如图 5(a)所示。为了解决 SiC 晶须增韧容易氧化问题,Robertson 等^[25]采用莫来石(Mullite)纤维作为

增韧材料,制备 $\text{Mullite}_w/\text{ZTA}$ 陶瓷,如图 5(b)所示氧化铝晶粒间夹杂的 Mullite 晶须可抑制裂纹的扩展。

弥散强化增韧中弥散物质一般是硬质颗粒,材料中出现的位错会绕过或切过第二相粒子,同时晶粒周围的弹性应力场与位错产生交互作用从而提高其韧性。例如 Pecharromán 等^[26]认为促使 Ni/ZrO_2 复相陶瓷韧性、强度提高的主要原因是 Ni 合金颗粒弥散和均匀分布。

连续纤维增韧是优于颗粒、晶须、层状增韧陶瓷基复合材料的一种增韧方式^[27]。Dusza 等^[28]采用放电等离子体烧结工艺和热压烧结工艺制备碳纳米纤维 CNF/ZrO_2 陶瓷,研究发现 CNF 含量为 2wt% 时陶瓷断裂韧性的最大值为 $6.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,而纤维的拔出、桥接、偏转(图 6 所示)及细晶强化是其断裂韧性提高的主要原因。

对于氧化锆陶瓷材料, $t \rightarrow m$ 的相变量、晶粒尺寸都是影响其力学性能的关键因素,当相变量较少时,晶粒尺寸是韧性、强度提高的主导性因素,晶粒

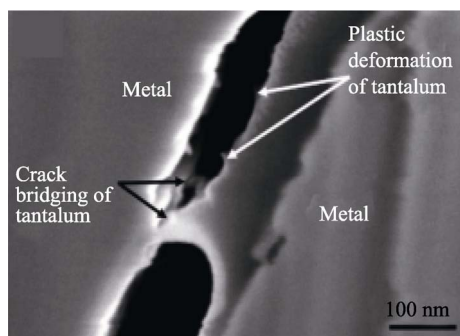
图 4 ZrO_2/Ta 裂纹扩展中存在的微裂纹桥接^[23]

Fig. 4 Crack bridging occurs during crack propagation in zirconia-tantalum composite^[23]

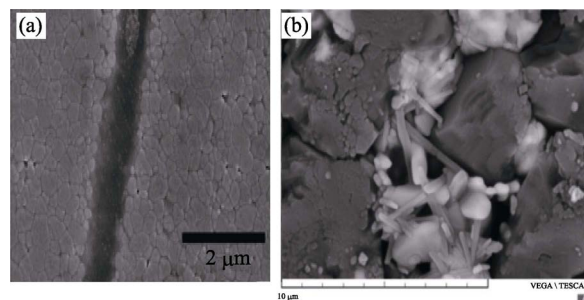
图 5 (a) SiC 晶须增韧 ZrO_2 表面形貌^[24]和(b)Mullite 晶须增韧 ZTA 表面形貌^[25]

Fig. 5 Morphologies of whisker reinforced zirconia ceramics (a) $\text{SiC}_w/\text{ZrO}_2$ ^[24] and (b) $\text{Mullite}_w/\text{ZTA}$ ^[25]

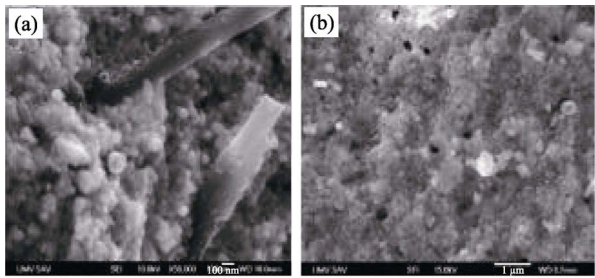


图 6 (a) 放电等离子烧结和(b) 热压烧结工艺形成的 CNF/ZrO₂ 断面形貌^[28]

Fig. 6 Fracture morphology of CNF/ZrO₂ sintered by (a) spark plasma sintering and (b) hot sintering^[28]

尺寸越小, 晶界上原子排列不规则, 杂质缺陷多, 能量较高, 变形均匀, 应力集中小, 裂纹也不易萌生及传播, 因此可起到增韧效果。

2 齿科氧化锆陶瓷

目前齿科修复主要采用瓷熔附金属修复体(PFM)和全瓷冠修复体。PFM 强度高, 但如果金属与陶瓷结合不良, 容易出现崩瓷现象, 而且某些 PFM 长期使用可能溶出有毒物质, 如普遍使用的 Ni-Cr 合金, 因而影响其长期临床使用。全瓷冠以其良好的生物相容性及美学性受到广大研究者和患者青睐^[29]。氧化锆基陶瓷因高强度、高韧性等特点使其在齿科用陶瓷中脱颖而出。目前应用于齿科修复领域的氧化锆基陶瓷主要有: 3mol% Y₂O₃ 作为稳定剂的四方相多晶 ZrO₂ 陶瓷(3Y-TZP)、玻璃亲润陶瓷(In-Ceram)和氧化镁部分稳定氧化锆(Mg-PSZ)。

2.1 3Y-TZP

1976 年, Rieth 等首次发现用 Y₂O₃ 作稳定剂可以使高温稳定的 t-ZrO₂ 在室温下稳定或亚稳定存在, 之后通过实验证明含 2mol%~3mol% Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ 可以形成尺寸为数百纳米、具有完全四方相的 TZP 陶瓷^[30]。80 年代后期 3Y-TZP 开始成为髋关节假体中股骨的替代品, 与其它齿科陶瓷相比, 3Y-TZP 的抗弯强度(900~1400 MPa)和断裂韧性(9~20 MPa·m^{1/2})^[31], 该值远超咀嚼过程中受到的最大咬合负荷, 已被应用于种植体-基台连接(Implant Abutments)、牙齿修复(Teeth Restorations)及固定部分牙齿(Fixed Partial Dentures, FPDs)^[32]。

3Y-TZP 陶瓷最大的特点是具有应力诱导相变增韧机制, 但其表面四方相颗粒是不受基体控制的, 它可以自发转化为单斜相或者通过在表面下几微米处进行表面处理形成表面压应力^[33]。表面相变引起表面硬化可能会提高氧化锆样品的力学性能和耐磨

损性, 但需考虑其相变层厚度, 表面裂纹也会诱发 t→m 相变, 一定程度的机械行为会引起表面晶粒析出, 这对陶瓷而言是具有破坏性的^[34-35]。表面层机械加工一方面可以提高材料的力学性能, 另一方面因为相变、温度变化、加工程度导致材料有缺陷, 在此过程中可通过获得尺寸较小且分布均匀的晶粒来有效控制相变^[36]。表 1 为采用不同工艺制备的纳米级 3Y-TZP 的晶粒尺寸。

成形后修复体需要进一步表面处理才能达到自然牙齿的外观要求, 而修复体的力学性能对表面处理比较敏感。Chintapalli 等^[40]分析了喷砂过程对 3Y-TZP 机械性能的影响, 发现采用 250 μm 颗粒喷砂陶瓷表面后, 会产生分布不均的残余应力、空隙、缺陷等, 致使其抗弯强度降低。Muñoz-Tabares 等^[41]发现研磨后表面出现横纹、再结晶及 m 相晶粒, 因 m 相颗粒尺寸小于相变临界尺寸, 该过程抑制了相变的产生, 抗弯强度由 1197 MPa 提高到 1309 MPa。研磨后的陶瓷在 1200℃, 保温时间 1 h 环境中进行退火处理, 可以使 m 相消失, 残余应力被去除, 表面形貌恢复到表面处理前状态, 如图 7(a)所示。观察其横截面如图 7(b), 可以看出研磨后陶瓷表面横纹也全部消失, ~300 nm 等轴晶粒均匀分布于表层下方。可见虽然研磨提高了材料的力学性能, 但后续热处理对力学性能的提高并无大益。Inokoshi 等^[42]在此基础上分析了研磨、研磨后热处理、研磨后氧化铝喷砂、研磨后 CoJet(SiO₂)喷砂等四种表面处理对陶瓷力学性能的影响。由图 8 不同表面处理 ZrO₂ 后的 Weibull 分布显示, 研磨后在 1100℃热处理 30 min 的 ZrO₂ 陶瓷易受到破坏, 这是由于热处理过程降低了表面残余应力, 而研磨后再进行 Al₂O₃ 或 SiO₂ 喷砂, 因表面应力的增强, 导致陶瓷的强度及断裂韧性均有提高。

若要获得具有较好服役性能的齿科 3Y-TZP 陶瓷, 需要进一步研究其抗疲劳行为, 陶瓷的疲劳行为通常采用静疲劳、动态疲劳、循环疲劳等方式来

表 1 不同方法制备 3Y-TZP 得到的晶粒尺寸

Table 1 Grain size of 3Y-TZP prepared by different methods			
Ref.	Preparation method	Preparation conditions	Grain size/nm
[37]	Co-precipitation	Sintering condition: 1173 K for 10 min	3.3
[38]	Vapor-phase hydrolysis	Precursor solution: ZrCl ₄ : H ₂ O=1:40	15.0
[39]	Detonation synthesis	Hot pressure moulding	24.0

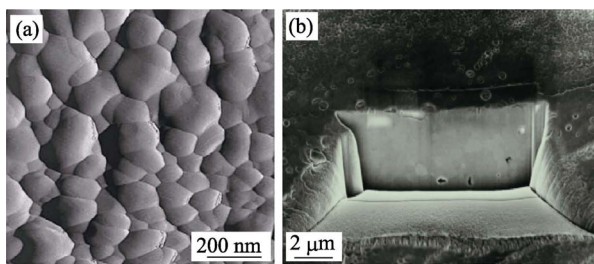


图 7 3Y-TZP 经过研磨并在 1200℃退火 1 h 后的形貌^[41]

Fig. 7 Surface of 3Y-TZP ground and annealed at 1200℃ for 1 h^[41]

(a) AFM; (b) FIB

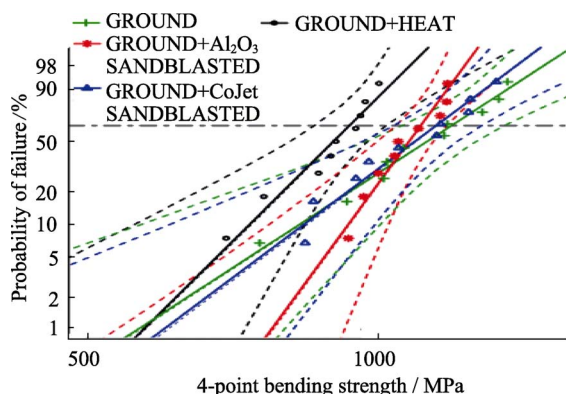


图 8 不同方法表面处理氧化锆后的 Weibull 分布情况^[42]

Fig. 8 Weibull analysis for the different surface treated Y-TZP^[42]

表征。3Y-TZP 陶瓷因受到空气中水蒸气应力腐蚀作用,在室温环境中会产生沿晶界扩展的慢裂纹,且表面裂纹源产生慢裂纹的速率高于内部裂纹源,因此可通过提高表面压应力抑制表面慢裂纹的产生及扩展,从而提高其抗疲劳行为。Amaral 等^[43]研究了 3Y-TZP 表面处理后的疲劳行为,结果表明经过 30 μm SiO₂ 砂纸研磨后,其疲劳强度、抗弯强度均有所提高,但随着疲劳循环次数($10^2 \sim 10^5$)的增加,陶瓷的疲劳极限降低。

2.2 In-Ceram

In-Ceram 是通过注浆或软加工工艺制备而成的,即在玻璃加入之前形成多孔陶瓷,玻璃相的含量大约占整个陶瓷成品的 23%。从 20 世纪 90 年代注浆陶瓷开始应用于齿科修复,通过粉浆浇铸、烧结、掺入镧系玻璃制备成多孔材料,之后形成两个相互关联的网状结构,一个是玻璃相,另一个是晶体相。与传统注浆工艺相比,软加工工艺使得陶瓷的大孔隙率较低,且孔径分布均匀,因而应用愈来愈广泛。目前有三种晶体比较适合: Al₂O₃、MgAl₂O₄(镁铝尖晶石)和 12 Ce-TZP-Al₂O₃。其中 12 Ce-TZP-Al₂O₃ 陶瓷是由 34vol% Al₂O₃、33vol% 的 12mol% CeO₂ 稳定 ZrO₂ 形成,最终成品中含有 23vol% 玻璃相和 8vol% 残余孔隙率^[44]。由于双晶体增强体系 12

Ce-TZP-Al₂O₃ 中存在两种增韧机制,使该陶瓷体系相对于其他两种 In-Ceram 陶瓷具有较高的强度,详见表 2^[45]。

(1)氧化锆颗粒中的应力诱导相变会在相变颗粒和周围玻璃基体中产生压应力,并且随着微裂纹的产生及扩展,颗粒周围产生拉应力,而氧化锆中很难出现穿晶断裂,这是其强化的主要原因。

(2)大颗粒氧化铝的出现会引起裂纹的偏转和桥接。将这两种机制相结合就可以很好地解释为什么氧化锆-氧化铝注浆陶瓷是所有注浆陶瓷中强度、韧性最高的原因。

12Ce-TZP-Al₂O₃ 因含有 8vol%~11vol% 的孔隙率,使其力学性能没有 3Y-TZP 好,但比 3Y-TZP 具有更好的热稳定性及抗低温老化性能。Chaar 等^[46]在修复完成后随访 10 年间,评估结果显示 In-Ceram ZrO₂ 固定义齿修复体(Fixed dental prosthesis, FDPs)的存留率为 93.16%。

2.3 Mg-PSZ

Mg-PSZ 是以 8mol%~10mol% MgO 作为稳定剂,形成在立方相基体中含有四方相的一种氧化锆陶瓷。其微观结构中~40wt% 四方相沉积在~30wt% 立方相基体上,可以有效地抑制相变发生,即与 3Y-TZP 相比,其抗老化性能强,从图 9 Y-TZP、Mg-PSZ 老化前后表面形貌,可以看出在相同的老化条件下,Mg-PSZ 表面并无结构损坏和晶粒析出现象^[47]。

表 2 不同类型 In-Ceram 陶瓷强度对比^[45]

Table 2 Strength comparison of different genres of In-Ceram ceramics^[45]

Crystal phase	Strength/MPa	Genre
Al ₂ O ₃	594±52	In-Ceram Al ₂ O ₃
Spinel	378±65	In-Ceram Spinel
12Ce-TZP-Al ₂ O ₃	630±58	In-Ceram 12Ce-TZP-Al ₂ O ₃

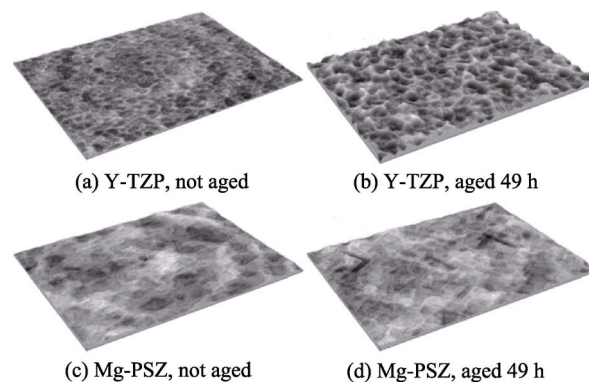


图 9 Y-TZP、Mg-PSZ 老化前后的表面形貌^[47]

Fig. 9 Surface topographies of (a) not aged Y-TZP, (b) aged Y-TZP, (c) not aged Mg-PSZ, and (d) aged Mg-PSZ^[47]

但 Mg-PSZ 烧结温度通常在 1800℃ 左右, 因其较高的烧结温度、粒径大(30~60 μm)及高孔隙率, 使其应用没有 3Y-TZP 广泛^[48]。

2.4 成形加工工艺

1988 年 Duret 等^[49]首次将 CAD/CAM 技术引入齿科修复领域。该技术最初仅用于完全烧结陶瓷的表面处理, 1993 年开始用于对 ZrO₂ 陶瓷进行机械加工, 目前已广泛用于部分烧结陶瓷的切削成形。

齿科氧化锆陶瓷通常采用两种成形工艺。

第一种工艺: 坯体经过完全烧结后再进行切削、磨削成形, 即硬加工^[50]。高温烧结后氧化锆陶瓷体密度可达到理论密度的 99%, 但随后无论哪种表面处理工艺都会引起表面发生不同程度的 t→m 相变, 在提高力学性能的同时也会诱导表面产生微裂纹、降低材料可靠率等^[51]。Zhang 等^[52]提出一种具有稳定且方便的超声振动磨削(Ultrasonic Vibration Assisted Grinding, UVAG)工艺, 作为一种新型的硬加工技术引入口腔修复领域, 在一定程度上解决了硬加工工艺对服役强度的影响。

第二种工艺: 为了避免硬加工工艺对服役强度的影响, 采用 CAD/CAM 技术将部分烧结体切削成形, 然后再进行完全烧结使氧化锆坯体获得最终的机械性能, 即软加工^[50]。软加工过程节省了加工成本, 提高了修复体精度, 减少了人工操作误差, 并可实现远程加工及优势资源共享。在该过程中预烧结温度对坯体的硬度、粗糙度影响比较大, 坯体处理时需要一定的硬度, 但硬度过高不利于后期切削加工, 并且预烧结温度越高, 其表面越粗糙。

目前, 对于哪一种工艺会获得更好的陶瓷修复体还有争议。软加工的主要问题是软件需精确地将框架在烧结过程中产生的线、体收缩与放大量相匹配^[53]。当然与软加工相比, 硬加工操作时间长、切削氧化锆烧结体比较困难, 而且会引起表面微裂纹及缺陷等, 相比较而言软加工应用更为广泛。

3 齿科氧化锆陶瓷韧性老化

3.1 氧化锆陶瓷韧性老化机理

1981 年, Kobayashi 等^[54]首次发现低温老化现象。当时一些研究者认为氧化锆在服役过程中很难出现老化现象, 直到 2001 年大约 400 个股骨头在很短时间内失效, 低温老化问题才开始真正受到大家关注。

所谓低温老化(Low Temperature Degradation, LTD)是在水或水蒸气的环境中, 表面缓慢发生 t→m 相变, 之后材料表面因晶粒析出、结构损坏等原因使

其力学性能降低, 从而影响其服役时效, 即韧性老化。氧化锆陶瓷在水中的老化机制如图 10 所示^[55], 晶粒相变后因体积膨胀产生微裂纹, 微裂纹为水或水蒸气的进入提供了通道, 图中红色路径代表由于相变颗粒周围产生微裂纹导致水的进入。老化过程中 t→m 相变量与老化时间的关系可由 Johnson-Mehl-Avrami 公式表达^[15]:

$$f = 1 - e^{-bt^n} \quad (6)$$

式中 f 相变分数, t 为时间, b 、 n 均为常量。可见老化时间越长, 相变含量越高。

3.2 氧化锆陶瓷韧性老化的影响因素及抑制老化的措施

齿科氧化锆陶瓷低温老化的影响因素主要包括: 晶粒尺寸、添加剂的含量、烧结温度、保温时间和表面处理方式等。若有效抑制氧化锆陶瓷老化, 提高其服役性能, 可以通过控制晶粒尺寸、降低烧结温度、缩短烧结时间、添加第二相和选择合适的表面处理等。

Hallmann 等^[56]分析了添加剂及烧结温度对 Y-TZP 陶瓷老化行为的影响, 实验结果表明 Y-TZP 陶瓷 1350℃ 烧结 2 h, 晶粒尺寸小于 0.3 μm, 老化实验后并未发现 m 相、结构破坏、晶粒析出等现象。但当烧结温度提高到 1500℃ 后, 晶粒尺寸大于 0.3 μm, 水蒸气环境下明显出现老化现象, 如图 11(a), (b)所示, 随着晶粒尺寸变大、烧结温度升高, 材料表面结构有明显损坏。同时在 ZrO₂ 中添加一定含量的 CeO₂、Fe₂O₃ 后老化不明显, 说明添加剂有助于抑制老化现象。Inokoshi 等^[57]也通过实验证明烧结温度越高、保温时间越长, Y-TZP 和 In-Ceram 氧化锆陶瓷都更容易老化。Cotic 等^[58]在此基础上认为在相同烧结条件下, 晶粒排布越致密均匀, 其抗老化性能越好。

Zhang 等^[59]通过研究不同含量 Al₂O₃ 掺入 2mol%~3mol% Y₂O₃-TZP 对其低温老化性能的影响, 结果表明: ZrO₂ 晶界处 Al³⁺ 的存在会引起残余应力, 从而有效抑制 Y-TZP 老化; Al₂O₃ 的添加量为 0.25wt%

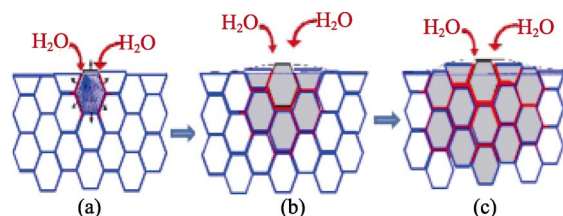


图 10 氧化锆在水中的老化过程^[55]

Fig. 10 Scheme of the aging process^[55]

(a) Nucleation on a particular grain at the surface, leading to micro-cracking and stresses to the neighbors; (b) Growth of the transformed zone, leading to surface roughening; (c) Further development of transformation

时,其抑制效果最佳,且 Al^{3+} 在晶界处均匀分布,如图 11(c)和(d)所示。Aragón-Duarte 等^[60]研究了不同添加剂及其含量对氧化锆基陶瓷老化的影响程度,详见表 3,从表中可以看出,老化后硬度大小顺序为: 8Y-CSZ > 3Y-TZP > ATZ, 8Y-CSZ 老化实验前后力学性能几乎没有变化。Huan 等^[61]采用固相合成法制备 8Y-TZP、5Y-TZP,进行老化实验结果发现 8Y-TZP 比 5Y-TZP 具有更加优良的抗老化性能,因此 8Y-TZP 将会成为未来生物医用领域的新材料。除了在氧化锆基体中添加氧化物以外, Mohame 等^[62]通过实验发现在 3Y-TZP 中添加 CNTs 不仅可以提高其力学性能,还可以抑制其老化现象。

加工工艺及随后的表面处理对氧化锆基陶瓷老化行为也有显著影响。Kim 等^[63]认为硬加工成形过程中,与传统的研磨、抛光等表面处理相比,采用 CAD/CAM 技术表面处理后氧化锆陶瓷更容易老化,这是由于 CAD/CAM 加工对表面的损伤使烧结体表面存在一定压应力。

除了控制晶粒尺寸、烧结温度、保温时间、改

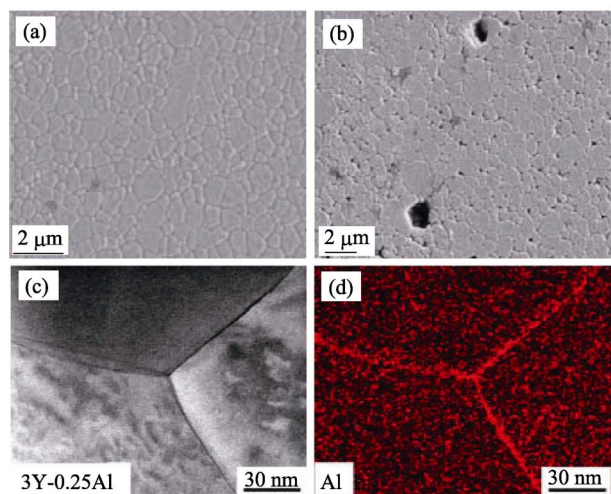


图 11 Y-TZP 老化(a)前(b)后表面形貌^[56], (c)3Y-0.25Al 晶界图, (d)3Y-0.25Al 中 Al 元素的分布^[59]

Fig. 11 Topographies of Y-TZP before (a) and after (b) aging^[56], STEM images of 3Y-0.25Al grain boundaries (c) and corresponding Al-distribution map (d)^[59]

表 3 纳米压痕法评估陶瓷样品的力学性能^[60]

Table 3 Mechanical properties of the ceramics samples evaluated by nanoindentation^[60]

Ceramics	Hardness/GPa	$K_{IC}/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$
ATZ	21±1.2	4.2±0.1
ATZ with LTD	12±1.5	3.7±0.2
3Y-TZP	25±0.8	5.1±0.2
3Y-TZP with LTD	15±1.5	4.1±0.3
8Y-CSZ	31.3±0.2	3.77±0.02
8Y-CSZ with LTD	31.2±0.3	3.78±0.03

善表面处理工艺和添加第二相以外,在氧化锆陶瓷表面镀层也是一种减缓和抑制老化的新型工艺。Hübsch 等^[64]采用物理气相沉积(PVD)技术,将钛氧化物(Ti_xO_y)及钛氧化物-氧化铝($\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-Al}_x\text{O}_y\text{-Ti}_x\text{O}_y$)透明薄膜沉积在氧化锆基陶瓷表面,实验证明涂层的出现抑制了相变的进行,从而抑制老化现象的发生。

4 总结与展望

本文概述了氧化锆基陶瓷在齿科领域的研究进展,总结了氧化锆陶瓷中存在的增韧机理,列举了目前齿科领域常用的 3Y-TZP、In-Ceram、Mg-PSZ 陶瓷,并指出临床应用中氧化锆陶瓷存在的韧性老化问题,在此基础上阐述了缓解或者抑制韧性老化现象的因素和有效措施。虽然氧化锆陶瓷在齿科领域的应用具有明显优势,但目前仍存在以下问题:

1) 氧化锆陶瓷增韧机理较多,但对不同增韧机理间协同效应的研究还不够深入。

2) 氧化锆陶瓷的减法成形技术,因刀具和材料的直接接触,会引起表面发生不同程度的 $t \rightarrow m$ 相变,在促进力学性能提高的同时也会诱导表面微裂纹的产生,从而导致材料可靠性降低。

3) 相变产生的微裂纹,会使材料在口腔环境中更易出现晶粒析出、结构损坏等现象,导致其服役力学性能明显下降。

针对以上问题应在以下方面开展研究:

1) 加强对齿科氧化锆陶瓷协同增韧机理的深入研究;

2) 引入氧化锆陶瓷的加法成形技术(3D 打印技术^[65-67])来彻底解决因刀具和材料的直接接触导致的陶瓷表面损伤问题;

3) 以性能为导向,加强材料设计研究,选择新型成形方法,来提高氧化锆陶瓷的可靠性以及服役寿命。

义齿是一种具有复杂外形的个性化的生物制品,在极潮湿的口腔唾液等复杂的生物化学条件下服役,承受咀嚼力、温度和 pH 值的频繁变化。随着人们生活水平不断提高和保健意识持续增强,人们对有益人体健康的功能化义齿的需求会日趋迫切^[66-67]。随着齿科氧化锆陶瓷综合力学性能的提高以及健康功能化的未来需求,其在生物医用领域的应用将会越来越广泛。

参考文献:

- [1] SOON G, PINGGUAN-MURPHY B, LAI K W, *et al.* Review of

- zirconia-based bioceramic: surface modification and cellular response. *Ceramics International*, 2016, **42**(11): 12543–12555.
- [2] FERNANDEZ-GARCIA E, CHEN X, GUTIERREZ-GONZALEZ C F, *et al.* Peptide-functionalized zirconia and new zirconia/titanium bioceramics for dental applications. *Journal of Dentistry*, 2015, **43**(9): 1162–1174.
- [3] GARVIE R C, HANNINK R H, PASCOE R T. Ceramic steel? *Nature*, 1975, **258**(5537): 703–704.
- [4] DENRY I, KELLY J R. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *Journal of Dental Research*, 2014, **93**(12): 1235–1242.
- [5] GARVIE R C, NICHOLSON P S. Phase analysis in zirconia systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **55**(6): 303–305.
- [6] MAMIVAND M, ZAEEM M A, EL KADIRI H. Phase field modeling of stress-induced tetragonal to monoclinic transformation in zirconia and its effect on transformation toughening. *Acta Materialia*, 2014, **64**: 208–219.
- [7] WANG J, STEVENS R. Zirconia toughened alumina (ZTA) ceramics. *Journal of Materials Science*, 1989, **24**(10): 3421–3440.
- [8] MANICONE P F, IOMMETTI P R, RAAFFAELLI L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*, 2007, **35**(11): 819–826.
- [9] TORRICELLI P, VERNE E, BROVARONE C V, *et al.* Biological glass coating on ceramic materials: *in vitro* evaluation using primary osteoblast cultures from healthy and osteopenic rat bone. *Biomaterials*, 2001, **22**(18): 2535–2543.
- [10] TAN JIAN-GUO, ZHOU YONG-SHENG. Dental ceramic materials. *Journal of Practical Department of Stomatology*, 2009(7): 395–397.
- [11] HAN J, ZHAO J, SHEN Z. Zirconia ceramics in metal free implant dentistry. *Advances in Applied Ceramics*, 2017, **116**(3): 138–150.
- [12] DAUD M H M, ZENN Y H, ZAMAN J Q, *et al.* Evaluation of shear bond strength of a novel nano-zirconia and veneering ceramics. *Ceramics International*, 2017, **43**(1): 1272–1277.
- [13] MONTAZERIAN M, ZANOTTO E D. Bioactive and inert dental glass-ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2017, **105**(2): 619–639.
- [14] DEVILLE S, CHEVALIER J, GREMILLARD L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*, 2006, **27**(10): 2186–2192.
- [15] LAWSON S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 1995, **15**(6): 485–502.
- [16] PALMERO P, FORNABAIO M, MONTANARO L, *et al.* Towards long lasting zirconia-based composites for dental implants. Part I: Innovative synthesis, microstructural characterization and *in vitro* stability. *Biomaterials*, 2015, **50**: 38–46.
- [17] EVANS A G, HEUER A H. Review-transformation toughening in ceramics: martensitic transformations in crack-tip stress fields. *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, **63**(5/6): 241–248.
- [18] HANNINK R H J, KELLY P M, MUDDLE B C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(3): 461–487.
- [19] KELLY J R, DENRY I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dental Materials Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 2008, **24**(3): 289–298.
- [20] MCMEEKING R M, EVANS A G. Mechanics of transformation-toughening in brittle materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 1982, **65**(5): 242–246.
- [21] AMAZIGO J C, BUDIANSKY B. Steady state crack growth in supercritically transforming materials. *International Journal of Solids and Structures*, 1988, **24**(7): 751–755.
- [22] ZHAO T, ZHU J, LUO J. Study of crack propagation behavior in single crystalline tetragonal zirconia with the phase field method. *Engineering Fracture Mechanics*, 2016, **159**: 155–173.
- [23] SMIRNOV A, BELTRAN J I, RODRIGUEZ S T, *et al.* Unprecedented simultaneous enhancement in damage tolerance and fatigue resistance of zirconia/Ta composites. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 44922.
- [24] LIU D, GAO Y, LIU J, *et al.* SiC whisker reinforced ZrO₂ composites prepared by flash-sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(8): 2051–2055.
- [25] ROBERTSON T, HUANG X, KEARSEY R. High temperature performance of mullite whisker-reinforced ZTA. *Journal of Composite Materials*, 2016, **50**(26): 3719–3729.
- [26] PECHARROMÁN C, BELTRAN J I, ESTEBAN-BETEGON F, *et al.* Zirconia/nickel interface in micro-nano composites. *Zeitschrift für Metallkunde*, 2005, **96**(5): 507–514.
- [27] ZHANG LI-TONG, CHENG LAI-FEI. Discussion on strategy of sustainable development of ceramic matrix composites reinforced by continuous fiber. *Journal of Composite Materials*, 2007, **24**(2): 1–6.
- [28] DUSZA J, BLUGAN G, MORGIEL J, *et al.* Hot pressed and spark plasma sintered zirconia/carbon nanofiber composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**(15): 3177–3184.
- [29] 黄红燕. 牙科纳米氧化锆氧化铝(Al₂O₃/ZrO₂)复合陶瓷的基础研究. 北京: 中国医科大学博士学位论文, 2009.
- [30] NETTLESHIP I, STEVENS R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)-a review. *International Journal of High Technology Ceramics*, 1987, **3**(1): 1–32.
- [31] PIETURSSON B E, SAILER I, MAKAROV N A, *et al.* All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses(FDPs)? a systematic review of the survival and complication rates. Part II: Multiple-unit FDPs. *Dental Material*, 2015, **31**(6): 624–639.
- [32] LE COADOU C, KARST N, EMIEUX F, *et al.* Assessment of ultrathin yttria-stabilized zirconia foils for biomedical applications. *Journal Material Science*, 2015, **50**(18): 6197–6207.
- [33] BELLI R, GEINZER E, MUSCHWECK A, *et al.* Mechanical fatigue degradation of ceramics versus resin composites for dental restorations. *Dental Material*, 2014, **30**(4): 424–432.
- [34] PICONI C, MACCAURO G. Review: zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 1999, **20**(1): 1–25.
- [35] ZHANG F, VANMEENSEL K, INOKOSHI M, *et al.* 3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**(10): 2453–2463.
- [36] AMARAL M, VALANDRO L F. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. *Society for Biomaterial*, 2013, **101**(8): 1387–1392.
- [37] HUANG H J, WANG M C. The phase formation and stability of tetragonal ZrO₂ prepared in a silica bath. *Ceramics International*, 2013, **39**(2): 1729–1739.
- [38] WANG Q, LI C, GUO M, *et al.* Controllable synthesis of zirconia nano-powders using vapor-phase hydrolysis and the ore analytical. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(5): 1346–1352.
- [39] KERN F, LINDNER V, GADOW R J CERAM. Low temperature degradation behaviour and mechanical properties of a 3Y-TZP manufactured from detonation synthesized powder. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2016, **7**(4): 313–321.
- [40] CHINTAPALLI R K, MESTRA R A, GARCIA M F, *et al.* Effect of sandblasting and residual stress on strength of zirconia for restorative dentistry applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2014, **29**: 126–137.
- [41] MUÑOZ-TABARES J A, ANGLADA M. Hydrothermal degradation of ground 3Y-TZP. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(2): 325–333.

- [42] INOKOSHI M, ZHANG F, VANMEENSEL K, *et al.* Residual compressive surface stress increases the bending strength of dental zirconia. *Dental Materials*, 2017, **33**(4): 147–154.
- [43] AMARAL M, CESAR P F, BOTTINO M A, *et al.* Fatigue behavior of Y-TZP ceramic after surface treatments. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, **57**: 149–156.
- [44] EL-GHANY O S A, SHERIEF A H. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: review. *Future Dental Journal*, 2016, **2**(2): 55–64.
- [45] DENRY I, HOLLOWAY J A. Ceramics for dental applications: a review. *Materials*, 2010, **3**(1): 351–368.
- [46] CHAAR M S, PASSIA N, KERN M. Ten-year clinical outcome of three-unit posterior FDPs made from a glass-infiltrated zirconia reinforced alumina ceramic (In-Ceram Zirconia). *Journal of Dentistry*, 2015, **43**(5): 512–517.
- [47] ROY M E, WHITESIDE L A, KATERBERG B J, *et al.* Phase transformation, roughness, and microhardness oartificially aged yttria-and magnesia-stabilized zirconia femoral heads. *International Science*, 2007, **83**(4): 1096–1102.
- [48] GARVIE R C, URBANI C, KENNEDY D R, *et al.* Bio-compatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics. *Journal of Materials Science*, 1984, **19**(10): 3224–3228.
- [49] DURET F, BLOUIN J L, DURET B. CAD-CAM in dentistry. *Journal American Dental Association*, 1988, **117**(6): 715–720.
- [50] CARVALHO A O, BRUZI G, GIANNINI M, *et al.* Fatigue resistance of CAD/CAM complete crowns with a simplified cementation process. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2014, **111**(4): 310–317.
- [51] 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. *Dental Materials*, 2004, **20**(5): 449–456.
- [52] ZHENG K, Li Z, LIAO W, *et al.* Friction and wear performance on ultrasonic vibration assisted grinding dental zirconia ceramics against natural tooth. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2016, **39**(3): 833–843.
- [53] ZARONE F, RUSSO S, SORRENTINO R. From porcelain fused to metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dental Material*, 2011, **27**(1): 83–96.
- [54] KOBAYASHI K, KUWAJIMA H, MASAKI T. Phase change and mechanical properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics*, 1981, **3**(4): 489–493.
- [55] CHEVALIER J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*, 2006, **27**(4): 535–543.
- [56] HALLMANN L, ULMER P, REUSSER E, *et al.* Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(16): 4091–4104.
- [57] INOKOSHI M, ZHANG F, DE MUNCK J, *et al.* Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. *Dental Materials*, 2014, **30**(6): 669–678.
- [58] COTIC J, JEVNIKAR P, KOCJAN A, *et al.* Complexity of the relationships between the sintering-temperature-dependent grain size, airborne-particle abrasion, ageing and strength of 3Y-TZP ceramics. *Dental Materials*, 2016, **32**(4): 510–518.
- [59] ZHANG F, VANMEENSEL K, INOKOSHI M, *et al.* Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2-3mol% yttria-stabilized TZP for dental restorations. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(2): 741–750.
- [60] ARAGON-DUARTE M C, NEVAREZ-RASCÓN A, ESPARZA-PONCE H E, *et al.* Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging. *Ceramics International*, 2017, **43**(5): 3931–3939.
- [61] HUAN C T, XIA J F, JIANG D Y, *et al.* Aging properties of yttria-stabilized zirconia ceramics. *Key Engineering Materials*, 2012, **512–515**: 435–438.
- [62] MOHAMED E, TAHERI M, MEHRJOO M, *et al.* In vitro bio-compatibility and ageing of 3Y-TZP/CNTs composites. *Ceramics International*, 2015, **41**(10): 12773–12781.
- [63] KIM J W, COVEL N S, GUESS P C, *et al.* Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM zirconia. *Journal of Dental Research*, 2010, **89**(1): 91–95.
- [64] HÜBSCH C, DELLINGER P, MAIER H J, *et al.* Protection of yttria-stabilized zirconia for dental applications by oxidic PVD coating. *Acta Biomaterialia*, 2015, **11**(1): 488–493.
- [65] TRUBY R L, LEWIS J A. Printing soft matter in three dimensions. *Nature*, 2016, **540**(7633): 371–378.
- [66] ZHU D B, XU A P, QU Y X, *et al.* Functionalized bio-artifact fabricated via selective slurry extrusion. Part 1: Preparation of slurry containing tourmaline superfine powders. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, **11**(12): 10891–10895.
- [67] ZHU D B, LIANG J P, QU Y X, *et al.* Functionalized bio-artifact fabricated via selective slurry extrusion. Part 2: Fabrication of ceramic dental crown. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, **14**(5): 3703–3706.