

文章编号: 1000-324X(2003)02-0348-05

## 可切削的氧化锆陶瓷牙科修复体的制备

荣天君<sup>1</sup>, 赵云凤<sup>2</sup>, 王士维<sup>1</sup>, 张玉峰<sup>1</sup>, 黄校先<sup>1</sup>, 郭景坤<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 四川大学口腔医学院, 成都 610041)

**摘要:** 通过控制  $\text{CaO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  硅酸盐玻璃粉体, 在  $1300^\circ\text{C}$  低温下液相烧结获得热膨胀系数在  $7.19\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  和  $8.15\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  范围内, 与修复体饰瓷相近, 其强度在  $340\sim 360\text{MPa}$ , 韧性在  $2.7\sim 3.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 可切削性与 In-Ceram 相当的氧化锆陶瓷牙科修复体。

**关键词:** 氧化锆陶瓷; 牙科修复体; 可切削; 制备

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

全陶瓷牙科修复体与金属和高分子牙科修复体相比较, 由于具有独特的性质成为一类有广泛应用前景的口腔修复材料<sup>[1]</sup>。通过成分和结构的设计, 它可以具有与天然牙齿相似的颜色、强度、抗磨性、化学稳定性、生物相容性。一些新型的可切削全陶瓷牙科修复体受到广泛关注, 如长石瓷 (Vita 和 Celay)、云母基玻璃陶瓷 (Dicor) 和玻璃渗透的氧化铝陶瓷 (In-Ceram)<sup>[2~5]</sup>。但是, 前两种材料存在着强度低 ( $200\text{MPa}$  左右) 和韧性差, 导致在临床实验中失败率较高, 限制其应用, 如 Dicor 臼齿冠<sup>[2~5]</sup>。尽管采用玻璃渗透法烧结获得了较高强度 (约  $341\text{MPa}$ ) 的 In-Ceram 瓷冠, 但是韧性不足, 仅限于单冠和前牙修复, 工艺也过于复杂<sup>[6]</sup>。氧化锆陶瓷由于具有较高的抗弯强度和断裂韧性, 成为一种重要的结构陶瓷<sup>[7]</sup>, 又由于发现氧化锆陶瓷具有很好的生物相容性<sup>[8]</sup>, 还具有优良的稳定性, 例如, 耐磨损和耐腐蚀等, 可以解决上述其它全陶瓷牙科修复体中存在的问题, 这样氧化锆陶瓷作为牙科修复体近年来成为研究的热点, 目前研究集中在将氧化锆作为增韧相材料<sup>[9~11]</sup>和合金表面改性材料<sup>[12,13]</sup>。由全瓷牙科修复体的研究表明: 氧化锆比钛金属和复合树脂具有更好的综合性能, 更适宜作为全瓷牙科修复体<sup>[14,15]</sup>。但是, 氧化锆陶瓷强度高, 达  $800\text{MPa}$  以上<sup>[16]</sup>, 难于在牙科 CAD/CAM (计算机辅助设计和制造) 进行磨削加工, 磨削加工成本高, 也限制了其临床应用。当加入一定量的玻璃烧结助剂时, 可以降低其强度<sup>[17]</sup>。还可以通过调整白色的 3Y-TZP 和黄色的 12Ce-TZP 的比例使其与不同人体牙本质颜色基本一致, 获得极佳的美学效果, 是其它牙科修复体材料所无法比拟的。本文旨在通过成分的控制, 获得一种满足牙科修复体要求的可切削的氧化锆陶瓷。

收稿日期: 2002-02-08, 收到修改稿日期: 2002-04-26

基金项目: 国家 973 项目 (G2000067200-2)

作者简介: 荣天君 (1970-), 男, 博士, 助理研究员。E-mail: rong-tianjun@sohu.com or tjrong@sina.com

## 2 实验过程

### 2.1 氧化锆粉体的制备

为了精确控制氧化锆粉体的组成, 采用改进的共沉淀方法<sup>[17]</sup>制备  $\text{Y}_2\text{O}_3(1\text{mol}\%)-\text{CeO}_2(6\text{mol}\%)-\text{ZrO}_2(93\text{mol}\%)$  粉体, 粉体的晶粒尺寸为 40nm 左右 (图 1)。

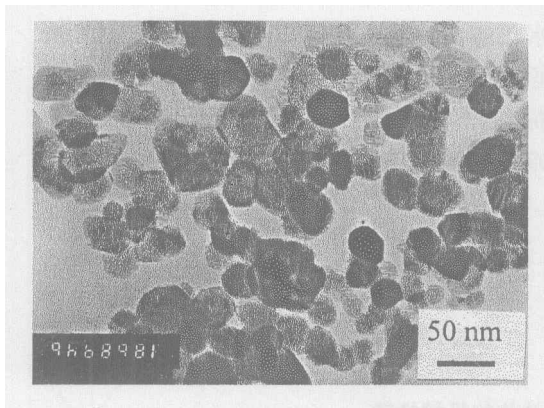


图 1 共沉淀法制备的 Y-Ce-TZP 粉体的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photograph of the Y-Ce-TZP powders prepared co-precipitation

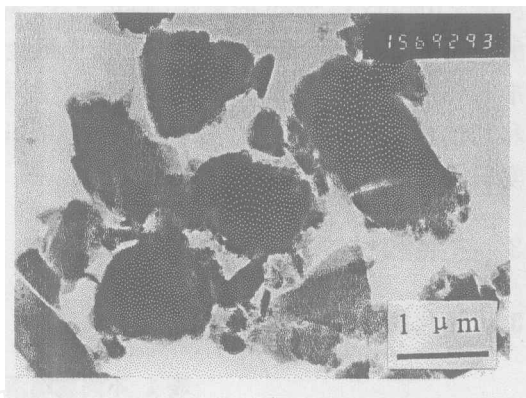


图 2  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  玻璃粉体的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photograph of the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass powders

### 2.2 硅酸盐玻璃粉体的制备

将一定组成的  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  (分析纯) 球磨混合均匀后, 置于铂坩埚中在  $1500^\circ\text{C}$  熔融 4h, 在蒸馏水中水淬成玻璃, 然后将玻璃球磨到平均粒度  $<1\mu\text{m}$  (激光粒度分析仪测定) 与 TEM 观测的相一致 (图 2), 烘干备用。

### 2.3 烧结体的制备和表征

将一定配比的  $\text{Y}_2\text{O}_3(1\text{mol}\%)-\text{CeO}_2(6\text{mol}\%)-\text{ZrO}_2(93\text{mol}\%)$  和玻璃粉体 (A, B, C 和 D 分别代表玻璃粉体的加入量为 30, 20, 15 和 10vol%) 湿磨 (1%PVA 粘结剂)、烘干和造粒, 再干压成型, 最后在 200MPa 等静压获得素胚。素胚在  $1300^\circ\text{C}$  烧结, 并保温 2h。

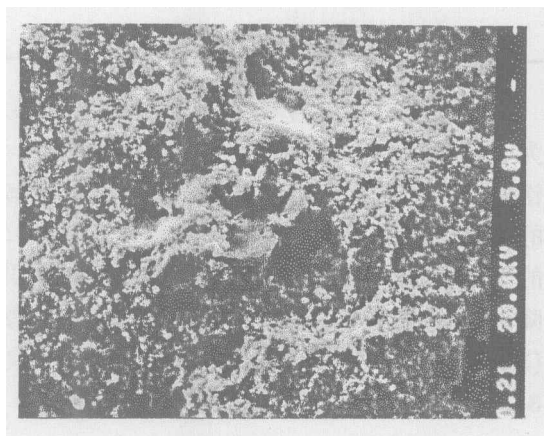


图 3  $1300^\circ\text{C}$  烧结 B 样品断口的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of the fractured surface of sample B sintered at  $1300^\circ\text{C}$

试样的体积密度用 Archimede 法测定, 计算相对密度时, 四方氧化锆的理论密度取  $6.06\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\text{CaO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  的理论密度取  $2.9\text{g}/\text{cm}^3$  (实测值), 四种组成的烧结体的相对密度都在 98% 以上, 样品 B 断口上有斑点状的大晶粒存在 (图 3)。试样的抗弯强度由三点弯曲法测定, 实验条件: Instron-1195 型多功能材料实验机,  $3\text{mm}\times4\text{mm}\times36\text{mm}$  试样, 跨距为 30mm, 荷载为 9.80N。每个抗弯强度数据为 5 根试样的平均值。试样的断裂韧性用压痕法

测定, 实验条件: 样品表面抛光, 荷载为 9.80N. 每种试样的断裂韧性数据取 6 个点的平均值 (两根试样, 每根 3 点).

试样的线膨胀系数在 TMA2940 型热分析仪上测定, 升温速率为 10K/min, 温度范围: 20~1000°C.

可切削性用 Cerec II CAD/CAM 机, 以及制作全冠的 Cos5.0 软件进行测试, 通过磨完相同面积和相同高度的瓷体所需的时间来评价. 将 A, B, C 和 D 四组样品加工成 8mm×10mm×15.5mm 的瓷块, 每组三个. 瓷块经无水乙醇清洗后, 用环氧树脂将 8mm×10mm 的底面粘在 Cerec II CAD/CAM 机专用金属底座上, 通过计算机设定完成磨削成牙的标准模型所需的时间为 600s, 然后记录磨削完结束所需的时间. 每组结束后, 更换新的切削盘和切削针. 为便于对比, 将 In-Ceram-alumina 瓷块加工成同样规格的试样在同样条件下进行实验.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 氧化锆陶瓷的力学性能

表 1 不同玻璃添加量的烧结体的机械性能  
Table 1 Mechanical properties of sintered bodies with different contents of the sintering aid

	In-ceram	A	B	C	D
Bending strength/MPa	200	226±16	340±21	366±16	416±17
Fracture toughness/MPa·m <sup>1/2</sup>	1.3~1.7	1.9±0.2	2.7±0.1	3.5±0.1	4.2±0.2

随着玻璃含量的增加, 材料的抗弯强度和断裂韧性呈下降趋势. 一般来说, 玻璃添加量为 2~3vol% 时, 既降低了陶瓷的烧结温度, 又能获得较高抗弯强度 (800MPa 以上) 的氧化锆陶瓷. 而过多玻璃添加量有损陶瓷的机械性能<sup>[17]</sup>. 但是, 作为牙科修复体, 不需要太高的强度, 强度高的陶瓷在 Cerec II CAD/CAM 机上难于加工成修复体. 所以, 为了获得好的切削性能, 又能在较低的温度下烧结, 我们采用加大玻璃添加量来获得低成本, 又大大降低 TZP 陶瓷的强度到 350MPa 左右, 断裂韧性又比目前的修复体材料有较大幅度的提高 (3.0MPa·m<sup>1/2</sup> 左右), 满足修复体使用的需要.

#### 3.2 氧化锆陶瓷的可切削性

表 2 将样品加工成标准模型的牙科修复体所需的时间  
Table 2 Time spending to machine the sample into a normal dental restoration

Sample	In-ceram	A	B	C	D
Required time/s	451.7±0.6	523.3±3.3	533.3±3.8	567.5±1.6	>600

表 2 表明: In-Ceram 瓷块的实际磨削时间最短, 短于 Cerec II CAD/CAM 机预设的 600s 的加工时间. D 组在规定时间内没有完成, 并且磨削非常困难, 难于完成加工过程. A, B 和 C 三组的所需时间都明显高于 In-Ceram 瓷块, 但 A 组较短, 和 C 相近. 一般来说, 高强度陶瓷的可切削性比较差, 当氧化锆的抗弯强度在 400MPa 以上时, 难于加工. 当降低

到 350MPa 左右时, 与 In-Ceram 瓷块相比, 基本能达到可切削的要求.

### 3.3 氧化锆陶瓷的膨胀系数

表 3 不同烧结助剂添加量的烧结体的膨胀系数

Table 3 Coefficients of line thermal expansion ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) of the sintered bodies with different contents of sintering aids

Sample	A	B	C	D
20~100/ $^{\circ}\text{C}$	6.43	7.19	8.15	9.02

理想的牙科全瓷修复体, 其核瓷和饰瓷的热膨胀系数在牙科烤瓷制作的温度范围内必须匹配, 要求核瓷的热膨胀系数约饰瓷的热膨胀系数, 差别在  $0.9\sim 1.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  之间, 否则易出现瓷裂等现象<sup>[18,19]</sup>. 不透明牙本质饰瓷的热膨胀系数为  $7.03\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[20]</sup>; 牙本质饰瓷的热膨胀系数为  $7.24\sim 7.27\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[21]</sup>. 随着玻璃粉体加入量的增加, 样品的热膨胀系数随之降低, 但样品 B 和 C 的热膨胀系数分别为  $7.19\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  和  $8.15\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 与饰瓷的热膨胀系数匹配良好.

## 4 结论

1. 通过添加  $\text{CaO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃烧结助剂, 在低温下烧结获得致密的氧化锆牙科修复体陶瓷.

2. 通过控制  $\text{CaO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃烧结助剂的用量在 15~20vol%, 氧化锆陶瓷的热膨胀系数降低到  $8.15\sim 7.19\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 与修复体饰瓷相近; 其抗弯强度降低到 360~340MPa, 断裂韧性降低到  $3.5\sim 2.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 满足作为牙科修复体的要求; 其可切削性比 In-Ceram 高出 25%~18%, 其可切削性大为改善.

## 参考文献

- [1] Mclean J W, Hughes T H. *Br. Dent. J.*, 1965, **19**: 251.
- [2] Kelly J R, Nishimura I, Campbell S D. *J. Prosthet. Dent.*, 1996, **75** (1): 18-32.
- [3] Nakatsuka A, Anusavice K J. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32** (13): 3621-3627.
- [4] Malament K A, Socransky S S. *J. Prosthet. Dent.*, 1999, **81** (6): 662-667.
- [5] Yoshinari M, Derand T. *Int. J. Prosthodont.*, 1994, **7** (4): 328-329.
- [6] Probst L, Diehl. *J. Quintessence Int.*, 1992, **23**: 25-29.
- [7] Hannink R H J, Kelly P M, Muddle B C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (3): 461-487.
- [8] Akagawa Y, Hosokawa R, Sato Y, et al. *J. Prosthet. Dent.*, 1998, **80** (5): 551-558.
- [9] Delgado J A, Morcjon L, Martinez S, et al. *J. Mat. Sci., in Medicine*, 1999, **10** (12): 715-719.
- [10] Li J, Biomed. *Mater. Eng.*, 1997, **7** (6): 379-385.
- [11] Kin D J, Lee M H, Lee D Y, et al. *Biomater. Master. Res.*, 2000, **53** (4): 438-443.
- [12] Hsu H C, Yen S K. *Dent. Mater.*, 1998, **14** (5): 339-346.
- [13] Marzocco. *J. Quintessence Int.*, 1996, **27** (8): 533-547.
- [14] Guid H, Frank B, Jorg R S. *J. Dent.*, 2001, **29**: 427-433.
- [15] Assmann S, Erlich M, Kvivimann K. *J. Mat. Sci., in Medicine*, 2000, **11** (12): 833-835.

- [16] Qin H X, Huang X X. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (11): 2881-2883.
- [17] 荣天君, 黄校先, 王士维, 等. 中国专利 02111146.4 [P], 2002.
- [18] Mora G P, Obien W J. *J. Biomedical Mater.* 1994, **28** (2): 189-194.
- [19] 雷亚超, 魏治统, 杜传诗 (Lei Y C, et al). 中华口腔医学杂志 (*J. Chinese Stomatol*), 1991, **26** (6): 329-332.
- [20] Schmid M, Fisher J, Hoffman C H, et al. *Dtsch Zahnärztl Z*, 1990, **45**: 505-508.
- [21] Yoshinari M, Kim S, Derand T. *Dental materials and devices*, 1994, **13**: 170-175.

## Preparation of Machinable Zirconia Ceramics as a Dental Prosthetic Material

RONG Tian-Jun<sup>1</sup>, ZHAO Yun-Feng<sup>2</sup>, WANG Shi-Wei<sup>1</sup>, ZHANG Yu-Feng<sup>1</sup>,  
HUNAG Xiao-Xian<sup>1</sup>, GUO Jing-Kun<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Stomatological college, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** The zirconia ceramic as a dental prosthetic material was prepared by liquid-phase sintering with  $\text{CaO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass as the sintering aid. And the bending strength, fracture toughness, thermal expansion and machinable property of the sintered bodies were valued. The results obtained show that (1)  $\text{CaO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass is effective to lower the sintering temperature of zirconia ceramic to  $1300^\circ\text{C}$ ; (2) the machinability of the dental prosthetic zirconia ceramic is comparable to that of In-Ceram; (3) its thermal expansion coefficient is  $8.15\sim 7.19\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , bending strength is  $360\sim 340\text{MPa}$  and fracture toughness is  $3.5\sim 2.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

**Key words** zirconia ceramics; machinable ; dental prosthetic material; preparation