

[文章编号] 1000-1182(2008)02-0175-04

两次烧结工艺对氧化锆陶瓷性能的影响

黄 慧¹, 魏 斌¹, 张富强¹, 孙 静², 高 濂²

(1.上海交通大学医学院附属第九人民医院 口腔修复科, 上海 200011;

2.中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

[摘要] 目的 研究两次烧结工艺对氧化锆陶瓷的烧结密度、机械性能和显微结构的影响。方法 将纳米氧化锆粉体静压成型, 分别采用一次烧结和两次烧结两种热处理方式, 在不同的烧结温度下烧结, 对不同烧结方式和烧结温度下材料的烧结密度、三点挠曲强度、维氏硬度和断裂韧性进行测量分析, 并通过扫描电镜观察试件的断裂面形貌。结果 两次烧结与一次烧结相比, 氧化锆陶瓷烧结体的密度、三点挠曲强度、维氏硬度及断裂韧性存在差异。在900 /1 450 烧结温度时, 两次烧结氧化锆陶瓷烧结体相对密度最高(98.49%), 机械性能最佳, 三点挠曲强度、维氏硬度和断裂韧性分别为1 059.08 MPa \pm 5.24 MPa、1 377.00 MPa \pm 6.37 MPa和5.92 MPa \cdot m^{1/2} \pm 0.37 MPa \cdot m^{1/2}。两次烧结使氧化锆陶瓷烧结体的内部孔隙略有增多, 部分晶粒长大且大小不均匀。结论 两次烧结工艺对氧化锆陶瓷的性能虽有一定影响, 但材料的各项性能均可满足临床要求。

[关键词] 氧化锆; 机械性能; 两次烧结

[中图分类号] R783.2 [文献标识码] A

Effect of two-step sintering method on properties of zirconia ceramic HUANG Hui¹, WEI Bin¹, ZHANG Fu-qiang¹, SUN Jing², GAO Lian². (1. Dept. of Prosthodontics, Shanghai Ninth People's Hospital, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200011, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

[Abstract] Objective To study the influence of two-step sintering method on the sintering property, mechanical properties and microstructure of zirconia ceramic. Methods The nano-size zirconia powder were compacted and divided into two groups, one group for one-step sintering method, another group for two-step sintering method. All samples sintered at different temperature. The relative density, three-bend strength, HV hardness, fracture toughness and microstructure of sintered block were investigated. Results Two-step sintering method influenced the sintering property and mechanical properties of zirconia ceramic. The maximal relative density was 98.49% at 900 /1 450 sintering temperature. There were significant difference of mechanical properties between one-step sintering and two-step sintering, the three-bend strength and fracture toughness declined, hardness increased at two-step sintering. The three-bend strength, HV hardness and fracture toughness reached to maximum value as 1 059.08 MPa \pm 5.24 MPa, 1 377.00 MPa \pm 6.37 MPa and 5.92 MPa \cdot m^{1/2} \pm 0.37 MPa \cdot m^{1/2} at 900 /1 450 sintering temperature respectively. Microscopy revealed the relationship between the porosity and shapes of grains was correlated to strength of the zirconia ceramics. Conclusion Despite of the two-step sintering method influences the properties of zirconia, it also is a promising esthetic all-ceramic dental material.

[Key words] zirconia; mechanical property; two-step sintering

近年来有多种全瓷修复系统应用于临床, 如热压铸和粉浆涂塑陶瓷系统, 但由于其强度的限制, 后牙桥体修复的远期效果不佳。只有具有“陶

瓷钢”之称的氧化锆才具有足够的强度^[1], 能够安全地应用于后牙桥体, 甚至是长桥^[2]。致密烧结的氧化锆陶瓷由于硬度高、强度大, 只能用金刚砂刀具进行加工, 加工成本高、时间长。为解决上述问题, 现在多采用氧化锆陶瓷的两次烧结工艺, 在陶瓷坯体成型及初步烧结后, 经CAD/CAM放大切削加工到所需形状, 再烧结到终烧结温度使材料完全致密。一次烧结和两次烧结过程对氧化锆陶瓷各项性

[收稿日期] 2007-10-04; [修回日期] 2007-12-20

[基金项目] 上海市科学技术委员会基金资助项目(03JC14053); 上海市重点学科(特色)基金资助项目(T0202)

[作者简介] 黄 慧(1968-), 女, 湖北人, 副主任医师, 博士

[通讯作者] 张富强, Tel: 021-63138341-5276

能的影响是否存在差异,两次烧结是否会造成材料机械性能的下降,关于这方面的研究较少,本实验对氧化锆陶瓷的两次烧结性能进行了研究。

1 材料和方法

1.1 实验材料

纳米氧化锆粉体(TZ-3Y-E型,批号Z301058P,日本Tosoh公司),其主要成分中 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 的质量分数分别为5.24%、0.25%、0.007%、0.002%、0.024%,其余为 ZrO_2 和质量分数少于3%的 HfO_2 。纳米氧化锆粉体粒径为27 nm。

1.2 试件制作

1.2.1 圆片试件的制作与烧结 圆片试件用于烧结体密度的测试。称取2.5 g氧化锆粉体灌入到直径15 mm的不锈钢模具中,在粉末压片机(769-YT-24B型,天津市科器高新技术公司)上以3~4 MPa的压力制备圆片试件24个,随机分成一次烧结和两次烧结两组,每组12个试件。将制备好的试件用塑料薄膜严密包裹后放入冷等静压机(WEBER-PRESSEN-KIP-100E型,德国Paul-Otto公司)中,压力为300 MPa,保压时间1 min。

一次烧结的12个试件根据烧结温度的不同,再分为4个亚组,每组3个试件,分别从室温烧结到1 350、1 400、1 450、1 500,保温2 h后冷却到室温。两次烧结的12个试件根据烧结温度的不同,再分为4个亚组,每组3个试件。4组试件均从室温烧结到900后保温2 h,冷却到室温,再分别烧结到1 350、1 400、1 450、1 500,保温2 h后冷却到室温。热处理的升温速率为150 /h。

1.2.2 长方体试件的制作、烧结与加工 长方体试件用于材料机械性能的测试和显微结构观察。称取纳米氧化锆粉体20 g灌入到长方体不锈钢分瓣模具中,在粉末压片机上以8~10 MPa压力制备长方体试件(35 mm×30 mm×7 mm)4个,冷等静压300 MPa,时间1 min。

根据密度测试结果,对4个长方体试件选择以下烧结方式进行烧结。第1、2个试件分别从室温烧结到1 400、1 450,保温2 h后冷却到室温。第3、4个试件均从室温烧结到900后保温2 h,冷却到室温,再分别烧结到1 400、1 450,保温2 h后冷却到室温。热处理的升温速率为150 /h。

将烧结好的长方体试件在表面磨抛光机(HZ-Y150型,杭州机械工具厂)上研磨到上下两面光滑、厚度4.0 mm±0.1 mm,于内圆切片机(560-1型,上海无线电专用机械厂)上切割成1.2 mm×4.0 mm×20.0 mm规格试件,每个长方体试件切割为12个小试件,其

中10个试件用于三点挠曲强度测试,2个试件用于维氏硬度和断裂韧性测试。各试件分别用300、600、900号金相砂纸依次打磨抛光并倒角,用于维氏硬度和断裂韧性测试的试件需打磨抛光到镜面。

1.3 性能测试

1.3.1 烧结体密度测试 采用Archimedes法测试不同烧结温度下瓷块的体积密度。将圆片试样置于70 烘箱中干燥24 h后,于分析天平上称量试件室温下的干重(W_1),精确到0.001 g。然后将试件放入沸水中煮沸2 h,当冷却到室温后,称量饱和试件在水中的浮重(W_2)。然后将其从水中取出,用饱含水的多层纱布将试件表面多余的水分轻轻擦掉后,迅速称量饱和试件在空气中的湿重(W_3),实验重复3次取均值。计算烧结体的实际密度(d)和相对密度(D), $d=(W_1 \times W_{DT})/(W_3 - W_2)$, $D=d/d_0 \times 100\%$ 。 W_{DT} 为水在室温下的密度,取0.998 2 g/cm³(20)。 d_0 为四方相氧化锆陶瓷的理论密度,根据文献资料取其值为6.10 g/cm³[3]。

1.3.2 机械性能测试与显微结构观察 三点挠曲强度采用ISO 6872口腔陶瓷材料的力学测试标准进行测试。在EZ20型万能材料测试机(英国LLOYD公司)上测试,两支点及加载头的半径均为0.8 mm,支点跨距12 mm,加载速率0.5 mm/min。挠曲强度(σ_b)值由计算机自动输出。

维氏硬度和断裂韧性均通过Wilson-Wolpert Tukon 2100B型维氏硬度仪(英国Instron公司)进行测试,加载载荷98 N,保持时间15 s。在试件的不同部位采样5次,维氏硬度值由计算机自动输出。断裂韧性(K_{IC})采用压痕法测定,裂纹由维氏硬度仪的金刚石压头引发, $K_{IC}=P(b)^{-3/2}(\lg)^{-1}$, P 为加载载荷(N), $\alpha=68^\circ$, b 为裂纹长度(mm)。

对一次烧结1 400 试件和两次烧结900 /1 450 试件的断裂面喷金后,采用场发射扫描电镜(JSM-6700F型,日本JEOL公司)观测烧结体的断裂面形貌,包括晶粒形状和大小、孔隙及断裂模式。

1.4 统计分析

采用SAS 6.12统计软件包对一次烧结和两次烧结后材料的三点挠曲强度、维氏硬度和断裂韧性分别进行单因素方差分析,检验水平 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 氧化锆陶瓷一次和两次烧结后的烧结体密度

不同烧结方式和烧结温度下氧化锆陶瓷的相对密度见图1。从图1可见,随着烧结温度的升高,氧化锆陶瓷的相对密度呈上升的趋势,达到一个最高点后出现下降。一次烧结时最大相对密度出现在

1 400 ℃，相对密度为99.98%；两次烧结时最大相对密度出现在900 ℃/1 450 ℃，相对密度为98.49%。一次烧结的相对密度略高于两次烧结。

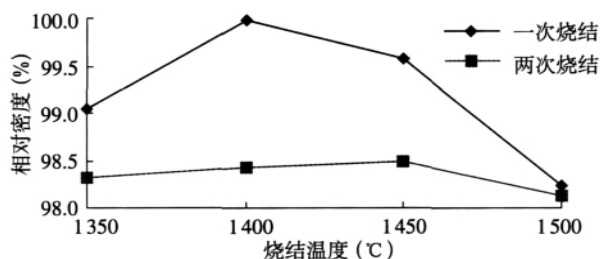


图1 不同烧结方式和烧结温度下氧化锆陶瓷的相对密度

Fig 1 Relative density of zirconia ceramic in different sintering method and sintering temperature

2.2 氧化锆陶瓷一次和两次烧结后的机械性能

氧化锆陶瓷一次和两次烧结后的机械性能见表1。从表1可见，与一次烧结相比，两次烧结后氧化锆陶瓷的机械性能发生了改变。两次烧结后三点挠曲强度明显下降，一次烧结后的三点挠曲强度最高为1 536.37 MPa±85.49 MPa，两次烧结后的三点挠曲强度最高为1 059.08 MPa±75.24 MPa，两者之间有统计学差异(P<0.01)。两次烧结后材料的维氏硬度值与一次烧结1 400 ℃时的维氏硬度值之间有统计学差异(P<0.01)。900 ℃/1 450 ℃烧结时的断裂韧性与一次烧结1 400 ℃时的断裂韧性之间有统计学差异(P<0.01)。

表1 氧化锆陶瓷一次烧结与两次烧结后的机械性能比较 (x̄±s)

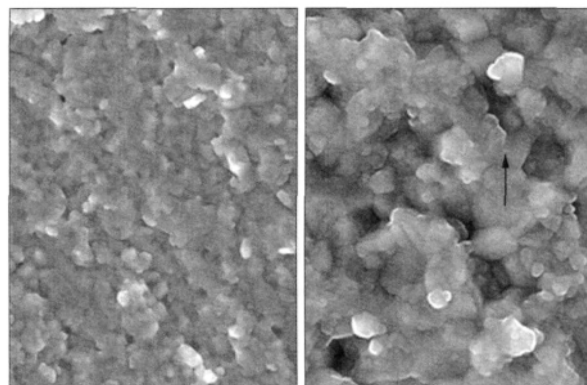
Tab 1 Mechanical properties comparison of zirconia ceramic under one-step sintering and two-step sintering (x̄±s)

烧结温度	三点挠曲强度 (MPa)	维氏硬度 (MPa)	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})
900 ℃/1 400 ℃	807.48±76.72	1 384.33±28.73	4.94±0.30
900 ℃/1 450 ℃	1 059.08±75.24	1 377.00±16.37	5.92±0.37
1 400 ℃	1 536.37±85.49	1 318.67±23.09	6.78±0.49
1 450 ℃	1 238.17±107.86	1 398.67±16.80	5.34±0.12

2.3 氧化锆陶瓷一次烧结和两次烧结后的显微结构

氧化锆陶瓷在900 ℃/1 450 ℃烧结温度下的断裂面见图2。从图2可见，烧结体呈致密的多晶结构，有极少量孔隙，晶粒尺寸大约在300 nm，有个别晶粒较大，超过400 nm。断裂模式主要为沿晶断裂，未见到有穿晶断裂模式。

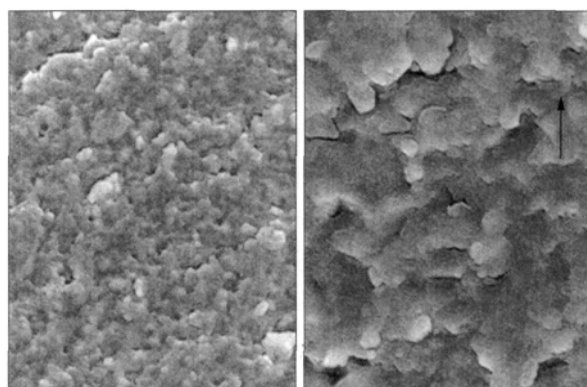
氧化锆陶瓷在1 400 ℃烧结温度下的断裂面见图3。从图3可见，烧结体呈致密的多晶结构，无孔隙，晶粒大小均匀，晶粒尺寸为300~400 nm。断裂模式为混合型断裂，可见沿晶断裂和穿晶断裂同时存在。



左: SEM ×10 000; 右: SEM ×30 000

图2 氧化锆陶瓷在900 ℃/1 450 ℃烧结温度下的断裂面(↑示沿晶断裂)

Fig 2 Fracture face of zirconia ceramic under 900 ℃/1 450 ℃ sintering temperature (arrow showing intergranular crack pattern)



左: SEM ×10 000; 右: SEM ×30 000

图3 氧化锆陶瓷在1 400 ℃烧结温度下的断裂面(↑示穿晶断裂)

Fig 3 Fracture face of zirconia ceramic under 1 400 ℃ sintering temperature (arrow showing transgranular crack pattern)

3 讨论

两次烧结工艺改变了氧化锆陶瓷的烧结动力学，对氧化锆陶瓷的烧结密度、机械性能及显微结构均会造成一定的影响^[4-5]。致密烧结的可切削氧化锆陶瓷较两次烧结的可切削氧化锆陶瓷机械性能好。对6%Y₂O₃的两次烧结氧化锆陶瓷和5%Y₂O₃的一次烧结氧化锆陶瓷的性能进行比较，发现一次烧结氧化锆陶瓷的机械性能明显好于两次烧结氧化锆陶瓷，一次烧结氧化锆陶瓷的双轴弯曲强度和断裂韧性分别为840 MPa和7.4 MPa·m^{1/2}，两次烧结氧化锆陶瓷的双轴弯曲强度和断裂韧性分别为680 MPa和5.5 MPa·m^{1/2}，一次烧结氧化锆陶瓷的断裂模式为穿晶/沿晶复合型，裂纹走向较直；两次烧结氧化锆陶瓷的断裂模式主要为沿晶断裂，裂纹走向较曲折^[2]。复合型断裂模式的材料性能好于单纯的沿晶断裂模式。另外，两次烧结氧化锆陶瓷的孔隙率为9%，一

次烧结氧化锆陶瓷的孔隙率小于1%，烧结体更致密。研究两次烧结对氧化锆陶瓷性能的影响，发现在相同烧结温度下，一次烧结的晶粒尺寸较小，平均粒径为1.1 μm ，而两次烧结的晶粒尺寸较大，达到1.5 μm ；晶粒尺寸还与烧结温度密切相关，烧结温度为1 923 K时的平均晶粒尺寸为1.5 μm ，烧结温度为1 823 K时的平均晶粒尺寸为0.67 μm 。

在研究中发现，一次烧结时氧化锆陶瓷的最大相对密度出现在1 400 $^{\circ}\text{C}$ ，在两次烧结时氧化锆陶瓷的最大相对密度出现在900 $^{\circ}\text{C}$ /1 450 $^{\circ}\text{C}$ ，两次烧结较一次烧结时的温度提高了50 $^{\circ}\text{C}$ ，相对密度也略有下降。两次烧结的最佳机械性能出现在900 $^{\circ}\text{C}$ /1 450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度，但与一次烧结时1 400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度相比，三点挠曲强度和断裂韧性明显下降，维氏硬度增大，说明两次热处理过程可使氧化锆陶瓷的硬度及脆性增大，韧性及强度下降。尽管如此，两次烧结后氧化锆陶瓷的三点挠曲强度仍高于1 000 MPa，断裂韧性接近6 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ ，远高于热压铸陶瓷和粉浆涂塑陶瓷，是一种很有希望的全瓷修复材料。

900 $^{\circ}\text{C}$ /1 450 $^{\circ}\text{C}$ 两次烧结试件的断面可以说明两次烧结材料机械性能下降的原因，其主要与烧结体内少量孔隙的存在及晶粒大小不均匀相关。与一次烧结1 400 $^{\circ}\text{C}$ 试件的断面相比，两次烧结体内有少许孔隙存在，有一些晶粒明显长大，大于400 nm。两次热处理过程会对材料内部气孔的排出及晶粒的长大有影响。在初烧结后，部分气孔被包裹在坯体内，两次烧结时不易排出，从而造成烧结体密度下降及结构缺陷。同时由于烧结温度的升高，部分晶粒异常长大，形成了二次再结晶。有一部分晶粒超过了室温临界相变尺寸，而由四方相转变为单斜相。单斜相的含量迅速增加，其亚稳态四方相向单

斜相转变的相变增韧作用减弱，同时由于相变伴随的热膨胀使试样表面产生裂纹也削弱了强度，出现机械性能的下降。另外，两次热处理后材料断裂模式也发生了转变，从一次烧结时的穿晶/沿晶复合断裂型变成两次烧结时的单纯沿晶断裂型。两次烧结使氧化锆陶瓷晶界强度下降，导致机械性能下降。

[参考文献]

- [1] Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel[J]. Nature, 1975, 258(3): 703-704.
- [2] Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, et al. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part 1. Zirconia-based dental ceramics[J]. Dent Mater, 2004, 20(5): 449-456.
- [3] 尹衍升, 李 嘉. 氧化锆陶瓷及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1-33.
YIN Yan-sheng, LI Jia. Zirconia ceramic and its compound material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1-33.
- [4] 王广奎, 康 宏, 包广洁, 等. 纳米氧化锆的含量对纳米氧化锆增韧氧化铝陶瓷力学性能和显微结构的影响[J]. 华西口腔医学杂志, 2006, 24(5): 404-406.
WANG Guang-kui, KANG Hong, BAO Guang-jie, et al. Influence on mechanical properties and microstructure of nano-zirconia toughened alumina ceramics with nano-zirconia content[J]. West China J Stomatol, 2006, 24(5): 404-406.
- [5] 梁晓峰, 尹光福, 杨世源, 等. 利用等静压技术制备牙科 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 陶瓷材料[J]. 华西口腔医学杂志, 2006, 24(4): 303-305.
LIANG Xiao-feng, YIN Guang-fu, YANG Shi-yuan, et al. Preparing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composite dental ceramics through isostatic pressing technology[J]. West China J Stomatol, 2006, 24(4): 303-305.
- [6] Zhou-Berbon M, Sorensen OT, Langdon TG. A simple technique for the preparation of tensile specimens of yttria-stabilized zirconia[J]. Mater Lett, 1996, 27(1): 211-214.

(本文编辑 李 彩)

第4届中日口腔医学大会征稿通知

第4届中日口腔医学大会将于2008年9月28—29日在古城西安举行。此次会议由中华口腔医学会、中国医师协会口腔医师分会、日本齿科医学会、日本齿科医师会共同主办，其宗旨在于促进中日两国口腔医学界学术成果的交流、增进两国口腔医学同行之间的了解和友谊，促进中日两国口腔医学的发展。此次大会与第3届国际牙科粘接技术学术大会相继举行。届时，中日口腔医学界10名著名专家将做高水平学术报告，日本口腔医学界200余名专家、学者将专程与会。诚挚邀请口腔医学界学者、医师积极投稿，踊跃参会，以进一步增进中日口腔学术交流和合作。

征文范围：口腔医学临床及相关基础研究。征文要求：稿件限于300字以内摘要(英文)，按照结构式格式撰写(包括目的、方法、结果、讨论)。截稿日期：2008年6月30日。通讯地址：陕西省西安市长乐西路145号，第四军医大学口腔医院修复科；邮政编码：710032。联络人：段媛媛，关素敏；电话：029-84776329；传真：029-84776329；电子邮箱：cjcs2008@gmail.com。

中华口腔医学会