

新型高强度牙科切削陶瓷材料的研制

付强, 赵云凤, 李彦, 范丹妮, 覃峰

(中山大学口腔医学院修复科, 广东 广州 510060)

摘要:【目的】研制一种新型的高强度钙云母牙科切削陶瓷材料。【方法】筛选材料配方, 通过玻璃熔制、晶化热处理, 得到玻璃陶瓷, 用 X 射线衍射分析玻璃陶瓷的晶相成分, 并用三点抗弯法测量材料的强度。【结果】得到了含钙云母的新型切削陶瓷, 其三点抗弯强度最高达到 (210.2 ± 14.7) MPa。【结论】通过改变金云母玻璃陶瓷内部的晶体结构可以得到新型具有较高强度的牙科切削陶瓷。

关键词: 牙瓷料; 云母; X 射线衍射

中图分类号: R78

文献标识码: A

文章编号: 1000-257X(2002)06-0438-03

Development of a New Type of High-strength Dental Machinable Ceramic FU Qiang, ZHAO Yun-feng, LI Yan, FAN Dan-ni, QIN Feng. (College of Stomatology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510060, China)

Abstract 【Objective】To develop a new type of high-strength calcium-mica-containing dental machinable ceramic. 【Methods】Materials compositions were selected and glass-ceramics were obtained through the treatment of glass preparation and nucleation. Then crystal contents of glass ceramics were analysed by X-ray diffraction analysis (XRD) and the 3-point bending strength of the new ceramic were recorded. 【Results】A new type of calcium-mica-containing glass ceramic was developed and its 3-point bending strength of (210.2 ± 14.7) MPa was recorded. 【Conclusion】The new type of high-strength dental machinable ceramic can be obtained by means of the modification of the crystal structure of phlogopite glass ceramic.

Key words: dental ceramic; mica; X-ray diffraction

牙科陶瓷修复材料依其制作技术不同可分为传统粉浆烧结陶瓷、铸造陶瓷、切削陶瓷、热压陶瓷和渗透陶瓷等多种。其中, 切削陶瓷由于结合了先进的计算机辅助设计/辅助制作技术, 具有快捷、简便和准确的优点; 而且由大规模工业生产提供预成瓷块, 可以更好地控制陶瓷材料的机械性能和光学性能(颜色、透明度等)。因此, 目前切削陶瓷在国外及国内已大量应用于牙体修复(嵌体)和贴面、冠桥修复^[1, 2]。但是现用于临床的切削陶瓷材料只有两三种, 且性能尚不够理想。以 Dicor MGC 为例, 这种陶瓷为氟金云母类玻璃陶瓷, 可切削性能较好; 但由于强度较低(抗弯强度 $80 \sim 150$ MPa), 临床应用时, 破碎率很高^[3, 4]。这使得应用范围大大缩小, 只限于嵌体、贴面或前牙冠。以往研究较多的抛光、回火、离子交换等增强陶瓷的方法也未能从根本上改变材料强度低的缺点^[5]。为此, 作者拟在分析氟金云母类玻璃陶瓷内部晶体结构的基础上, 研制新型具有较高强度的钙云母类切削玻璃陶瓷材料。

1 材料和方法

1.1 设备和材料

KSY-8-18 型高温烧结炉(江苏), SRJX-8-13 型高温箱形电阻炉(江苏), SEM 型温控电炉(重庆), X 射线衍射仪(XRD)(D/MAX-2000B 型, 日本理学), 差热分析仪(DTA)(PTC-10A 型, 日本理学), Instron-4302 型电子拉伸测试机(英国), 化学试剂, 铂金坩埚。

1.2 原材料配方的筛选和基础玻璃的制备

以氟金云母类的 Dicor MGC 配方为基础, 参考 $\text{CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ 多元体系相图, 设计铝硅酸盐基础玻璃。将化学试剂分别按 A、B 组成配方(表 1), 球磨、烘干后, $1400 \sim 1600$ °C 熔融 $2 \sim 4$ h, 浇注于模具内, 在玻璃转变温度附近 ($500 \sim 600$ °C) 退火, 得到基础玻璃。

1.3 陶瓷材料的制备与陶瓷晶相成分的鉴定

利用差热分析的结果, 将玻璃在一定温度范围 ($800 \sim 1200$ °C) 内保温 $4 \sim 6$ h。基础玻璃经过晶化热处理, 内部析出大量晶体, 得到玻璃陶瓷材料。

收稿日期: 2001-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39970799); 广东省自然科学基金资助项目(010755); 广东省医学科研基金资助项目(A2001046)

作者简介: 付强(1972-), 男, 安徽六安人, 口腔临床医学博士, 讲师; 赵云凤, 四川大学华西口腔医学院。

表1 样品的化学组成

Table 1 Chemical compositions of materials $w_B/\%$

Code	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	F
A	35~45	15~20	0~5	10~15	5~10	10~15	5~15
B	25~35	15~25	5~10	5~10	5~10	10~20	5~10

用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析陶瓷的晶相成分。

1.4 陶瓷材料的强度测定

将得到的两种陶瓷样品A、B用金钢石内圆切割机切割成20 mm×3 mm×2 mm尺寸试条,每种样品各6根。在Instron-4302型力学试验机上测其三点抗弯强度,跨距 $l=16$ mm,加载速度为0.5 mm/min。

2 结果

两种材料样品的X衍射分析结果见图1、2。XRD是鉴定材料物相成分的现代分析测试方法,由衍射花样上各衍射峰的角度位置(2θ)所确定的晶面间距 d 及衍射峰的相对强度 I/I_1 是物质的固有特性,将待测物的衍射花样与粉末衍射卡(JCPDF)的已知 d 、 I/I_1 数列对照,寻找相同或相近的图象,即可确定物质的晶相种类。钙云母的粉末衍射卡中三强特征峰所对应的 2θ 分别为 9.1° 、 27.6° 、 29.2° ,在图2的衍射花样中得到了很好的反映。由此可以看出,由实验已得到了含钙云母 $[Ca_{0.5}Mg_3(AlSi_3O_{10})F_2]$ 的玻璃陶瓷材料B。

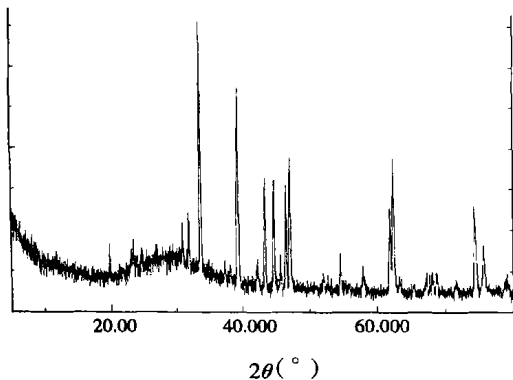


图1 材料A的X射线衍射谱

Fig 1 XRD of material A

强度测试结果表明,材料B的三点抗弯强度最高达到 (210.2 ± 14.7) MPa。在随后经过进一步的材料组成与热处理程序的研究,我们得到了一种

钙云母切削陶瓷,其强度(> 200 MPa)与可切削性均优于国际通用的Vita MK II切削陶瓷,并具有较高的透明度(透光率30%~40%),是一种非常有前途的新型牙科可切削陶瓷材料^[9]。

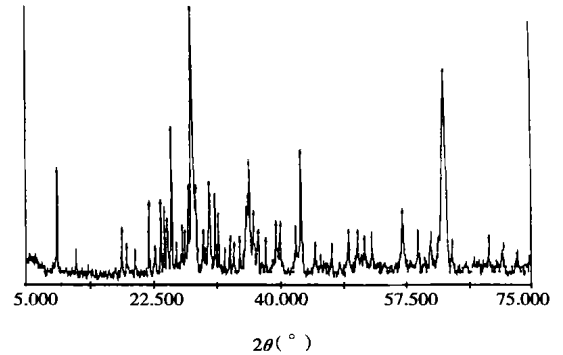


图2 材料B的X射线衍射谱

Fig 2 XRD of Material B

3 讨论

3.1 陶瓷材料的增强方法

陶瓷材料的增强方法有表面强化和自身增强两大类。表面强化是指采取回火、离子交换等方法使材料的强度得到提高。曾有一些学者采用表面抛光、回火、离子交换等表面强化的方法来提高牙科陶瓷的强度^[5,7],获得了一定效果。但这些方法一般只是使材料表面一层的强度得到了提高,并不能从根本上改变材料强度低的缺点。例如,采用离子交换的方法增强陶瓷,是对陶瓷的表面层进行处理,用处理剂中直径较大的 K^+ 离子取代陶瓷中较小的 Na^+ 离子,在陶瓷的表面层中产生压应力,使强度提高。但在咀嚼磨损作用下,一旦材料表面厚为 $16 \sim 18 \mu m$ 的一薄层被磨去,即可使离子交换作用完全消失,此时材料将出现突然爆发性的碎裂(catastrophic failure)^[8]。陶瓷材料的自身增强是指改变材料内部的化学结构来提高材料的强度。比如可以在陶瓷的玻璃基质中加入晶体等分散的第二相,由于在陶瓷烧结时,玻璃基质围绕晶体形成离子键。这样当微裂纹扩展时就受到了晶体相的阻碍而分枝、偏转或钝化,从而增大了断裂表面能,使陶瓷抵抗外力的能力增强,提高了强度。另外,当晶相的热膨胀系数稍高于玻璃相时,冷却时玻璃相会处于压应力下,从而也有利于提高抗张强度^[3]。自身增强是从材料内部整体性地提高了材料的强度,因而较表面强化的方法效果更为明显,

而且不会受外界因素影响而减弱或消失。

目前在牙科陶瓷的增强研究方面,表面强化的方法已少见报道,主要的研究热点集中在采取各种方法对陶瓷进行自身增强,比如加入晶体强度较大的晶相⁹⁾。

3.2 新型高强度陶瓷材料研制的理论依据

玻璃陶瓷的强度一般受晶体的固有强度以及晶体大小、含量、形态分布等因素影响,其中晶体的固有强度具有较重要的作用¹⁰⁾。Dicor 切削陶瓷为云母类玻璃陶瓷,材料结构由大量细小的金云母晶体与玻璃相组成。

分析金云母晶体的结构可知,它是由 $[\text{SiO}_4]$ 与 $[\text{AlO}_4]$ 两种四面体与 Mg^{2+} 离子构成了层状结构,层状结构之间又由 K^+ (或 Na^+)离子连接。由于 K^+ 与12个 O^{2-} 相连,其键力只有K-O键键能的十二分之一,比 Mg-O 键弱得多。显然云母晶体的机械强度主要由层间的 K^+ (或 Na^+)离子的键合强度所决定¹¹⁾。据此,考虑用 Ca^{2+} 代替 K^+ ,也就是说用钙云母代替金云母,由于层间离子的场强大大提高(Ca^{2+} 为1.78,而 K^+ 为0.57),将使钙云母晶体的机械强度比金云母有较大程度的提高,从而提高云母玻璃陶瓷的强度。含 K^+ (或 Na^+)离子的普通氟金云母玻璃陶瓷材料(以Dicor MGC为例)的三点抗弯强度为150 MPa,本实验中所研制的含钙云母玻璃陶瓷的强度可达到210 MPa,较前者有明显提高。实验结果证实了早先的理论设计。

3.3 新型陶瓷材料研制的难点与关键

玻璃陶瓷的研制有赖于基础玻璃的制备和晶化热处理工艺的控制¹²⁾。其中材料的配方组成又是关键,其要点是能形成一定组成的原始母玻璃,并在随后的热处理后能析出所需要的晶相成分。本实验的材料配方中, SiO_2 、 B_2O_3 为玻璃网络生成体氧化物,能单独生成玻璃; K_2O 、 CaO 、 MgO 属网络外体氧化物,对玻璃的析晶有一定的作用; Al_2O_3 属网络中间体氧化物;氟化物是乳浊剂和加速剂,

利用它乳浊玻璃的原理,可促使玻璃成核,其中氟化物微晶体就是玻璃的成核中心^[11,12]。

本实验中,曾先后试验了近50种材料配方和热处理工艺。但所得晶相多为闪石或橄榄石类。以A、B两种材料配方为例,二者的差别仅在于不同组分的含量略有不同,但最后的结果可说是大相径庭,材料A的主晶相为硅镁石,材料B的主晶相为钙云母。由此,也可以看出玻璃陶瓷研制技术的复杂性。

参考文献:

- [1] Rosenblum M A, Schulman A. A review of all-ceramic restorations[J]. J Am Dent Asso, 1997, 128(3): 297.
- [2] Thompson J Y, Bayne S C, Heymann H O. Mechanical properties of a new mica-based machinable glass ceramics for CAD/CAM restorations[J]. J Prosthet Dent, 1996, 76(6): 619.
- [3] Anusavice K J. Recent developments in restorative dental ceramics[J]. J Am Dent Asso, 1993, 124(1): 72.
- [4] 黄挽力,付强,赵云凤. 三种方法制作的Plat-II型铸造陶瓷全冠适合性的比较[J]. 中山医科大学学报, 2001, 22(3): 222.
- [5] Anusavice K J, Shen C, Vermost B *et al.* Strengthening of porcelain by ion exchange subsequent to thermal tempering[J]. Dent Mater, 1992, 8(3): 149.
- [6] 付强. 牙科CAD/CAM专用新型可切削陶瓷材料的初步研究[D]. 成都: 华西医科大学, 2000.
- [7] Giordano R A, Campbell S, Poher R. Flexural strength of feldspathic porcelain treated with ion exchange, overglaze and polishing[J]. J Prosthet Dent, 1994, 71(5): 468.
- [8] Osborn G P, Denry I L, Rosenstiel S F, *et al.* Effect of abrasion on the flexural strength of ion-exchanged porcelain[J]. J Dent Res, 1994, 73(specl): 320.
- [9] Kelly J R, Nishimura I, Campbell S D. Ceramics in dentistry: Historical roots and current perspectives[J]. J Prosthet Dent, 1996, 75(1): 18.
- [10] Chyung C K, Beall G H, Grossman D G. Microstructure and mechanical properties of mica glass-ceramics. In: Thomas G, ed. Electron Microscopy and Structure of Materials [C]. Berkeley: University of California Press, 1971. 1167~1194.
- [11] 浙江大学. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 建筑工业出版社, 1980. 33~35.
- [12] 麦克米伦, P W. 微晶玻璃[M]. 王仞干译. 北京: 建筑工业出版社, 1988. 109~159.

(编辑 刘清涛)

《现代医学统计学讲习班》喜结硕果

2002年10月6—12日,来自全国各地高校的医学统计学、统计学以及应用数学专业的老师、学生70多人聚集在中山大学公共卫生学院,参加由该院医学统计学与流行病学系主任导师方积乾教授主持的“现代医学统计学讲习班”。与会者一致反映参加此次讲习班收获丰硕,不仅了解了现代医学统计学的前沿领域,而且领略了优秀华人统计学家的风采。

(郝元涛)