

· 技术与方法 ·

## 氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷基体烧成温度对其性能的影响

吴 恙<sup>1</sup>, 邓雨峰<sup>2</sup>, 辜向东<sup>1△</sup>

(1. 重庆市口腔疾病与生物医学研究中心/重庆医科大学附属口腔医院修复科 401147;

2. 重庆市妇幼保健院保健部 400013)

**摘要:**目的 研究不同基体烧成温度对氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷性能的影响。方法 采用 1 250、1 300、1 350 ℃ 的基体烧成温度制备氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷, 测试其基体堆积密度和线收缩率; 扫描电镜观察其显微结构。结果 基体烧成温度采用 1 250、1 300、1 350 ℃ 所得复合渗透陶瓷的线收缩率分别为 (2.16±0.51)%、(2.92±0.97)%、(3.76±0.70)%、, 差异有统计学意义 ( $P<0.05$ ); 其基本堆积密度分别为 76.94%、78.66%、80.16%, 基体堆积密度随温度增加逐渐增大, 但差异无统计学意义 ( $P>0.05$ )。结论 1 250 ℃ 是较合适的氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷基体烧成温度。

**关键词:** 纳米技术; 陶瓷制品; 温度; 相变; 氧化锆

doi:10.3969/j.issn.1671-8348.2012.26.014

文献标识码: A

文章编号: 1671-8348(2012)26-2717-02

## Effect of different matrix sintering temperature on performance of alumina-zirconia nano-composite infiltrated ceramic

Wu Yang<sup>1</sup>, Deng Yufeng<sup>2</sup>, Gu Xiangdong<sup>1△</sup>(1. Department of Prosthodontics, Chongqing Research Center for Oral Diseases and Biomedical Science/  
Affiliated Stomatological Hospital, Chongqing Medical University, Chongqing 400015, China;

2. Department of Health Care, Chongqing Health Center for Women and Children, Chongqing 400013, China)

**Abstract:** Objective To investigate the influence of different matrix sintering temperature on the performance of alumina-zirconia nano-composite infiltrated ceramic. **Methods** The alumina-zirconia nano-composite infiltrated ceramic was prepared by different matrix sintering temperature (1 250, 1 300, 1 350 ℃). The matrix stacking density and linear shrinkage were measured. The microstructure was observed by scanning electron microscope. **Results** The linear shrinkage rates of composite infiltrated ceramic prepared by matrix sintering temperature 1 250, 1 300 and 1 350 ℃ were (2.16±0.51)%, (2.92±0.97)%, (3.76±0.70)%, respectively, with statistical difference ( $P<0.05$ ). At the same time, the stacking density of the matrix was 76.94%, 78.66%, 80.16%, respectively, which increased with the temperature, but the difference was not significant ( $P>0.05$ ). **Conclusion** 1 250 ℃ is the relatively suitable matrix sintering temperature for alumina-zirconia nano-composite infiltrated ceramic.

**Key words:** nanotechnology; ceramics; temperature; phase transition; zirconia

陶瓷材料具有与天然牙相似的色泽和半透明性, 耐腐蚀老化和磨损, 且生物相容性、绝热性好, 故而在齿科临床有悠久的历史应用历史<sup>[1]</sup>。全瓷修复体因其独特的美观性能和良好的生物学特性而备受青睐<sup>[2]</sup>。全瓷修复也已成为当今口腔固定修复的主要发展趋势之一<sup>[3]</sup>。但是, 全瓷材料的脆性大、强度较差, 影响固定桥的寿命, 限制了全瓷固定桥在口腔修复中的广泛应用<sup>[4]</sup>。氧化铝-氧化锆 (a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) 纳米复合渗透陶瓷是依据现代复相陶瓷的设计思想, 从组分和结构上协同设计的一种具有多种增强增韧机制的多元复合全瓷材料, 是一种新型高强度全瓷材料, 具有良好的力学性能和临床适用性<sup>[5-6]</sup>。陶瓷烧成温度是决定陶瓷强度的重要因素, 寻找合适的烧成温度是陶瓷制作技术中关键之一。本研究旨在比较不同基体烧成温度对氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷的影响, 从而寻找较合适的基体烧成温度。

**1 材料和方法**

**1.1 材料** 氧化锆 (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) (为广东宁田实业有限公司出品); 氧化钇 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (为沈阳陶瓷厂出品); 氧化铈 (CeO<sub>2</sub>) (由北京化学冶金研究所研制); 渗透用钨-硅-硼系玻璃粉、氧化铝, 纳米氧化锆超细粉体 (由口腔疾病研究国家重点实验室研制)。

**1.2 方法****1.2.1 氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷**

**1.2.1.1 生坯的制备** 本实验使用混合稳定剂氧化钇 (3 mol%) 和氧化铈 (5 mol%), 采用液相包裹共沉淀法和湿法球磨混合相相结合的工艺, 将部分稳定纳米氧化锆引入微米级的氧化铝基体中, 制备均匀混合的氧化铝/氧化锆复合粉体。采用粉液调拌比为 10 g/mL, 将复合粉体分 3 次加入专用调拌液中, 先将粉浆在 ZK-82A 型真空干燥箱 (上海实验仪器总厂生产) 中 -0.08 Mpa 的负压下静置 15 min, 然后放在震荡机上机械震荡 5 min 完成粉浆的制备。采用注浆成型法将制得的粉浆立即浇注入内腔尺寸为 25 mm×7 mm×4 mm 的模具中, 静置过夜, 待生坯充分干燥后脱模。

**1.2.1.2 基体的制备** 生坯脱模 24 h 后, 各材料样本随机分为 I、II、III 3 个组, 每组 10 个样本。置于高温坩埚实验炉 (重庆三峡实验电炉厂生产) 中, 分别采用 1 250、1 300、1 350 ℃ 的基体烧成温度进行预烧处理。3 组样本的烧成制度: I 组为 35 ℃ 1 h, 120 ℃ 2 h, 1 250 ℃ 2 h, 随炉自然冷却; II 组为 35 ℃ 1 h, 120 ℃ 2 h, 1 300 ℃ 2 h, 随炉自然冷却; III 组为 35 ℃ 1 h, 120 ℃ 2 h, 1 350 ℃ 2 h, 随炉自然冷却。

**1.2.1.3 氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷的制备** 将以上制备的 I、II、III 组共 30 个基体样本, 用钨-硅-硼系玻璃粉进行高温渗透, 1 200 ℃ 保温 4 h, 使熔融的玻璃充分渗透到基

体,随炉冷却制得氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷。

### 1.2.2 氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷基体性能的测试

**1.2.2.1 基体线收缩率的测定** 各试件生坯脱模后,立即用游标卡尺(精度:0.01 mm)测量试件长度(L<sub>0</sub>);生坯预烧后,再测其长度(L<sub>1</sub>),按以下公式分别测试 I、II、III 组各试件。

$$\text{基体的坯体线收缩率}(a) = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100\% \quad (1)$$

**1.2.2.2 基体堆积密度的测定** (1)原理:阿基米德法则。

(2)仪器:德国 Sartorius1700 型电子天平(精度:0.000 1 g)。

(3)样本:氧化锆含量为 30 wt% 的复合粉体制备的基体。(4)

方法:用天平准确称量试件的干质量(W<sub>干</sub>),然后将试件在蒸馏水中浸透,此时预烧后的试件内部的气孔全部被水所充满。从水中取出试件,用绸布拭去试件表面的水,即刻称量其湿质量(W<sub>湿</sub>)。将 W<sub>干</sub> 和 W<sub>湿</sub> 代入公式求出 d 值。(5)计算公式:

$$d = \left[ 1 - \frac{(W_{\text{湿}} - W_{\text{干}}) / \rho_{\text{水}}}{(W_{\text{湿}} - W_{\text{干}}) / \rho_{\text{水}} + W_{\text{干}} / \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2}} \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中,d 为基体的堆积密度,ρ<sub>水</sub> 及 ρ<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub></sub> 分别为室温下蒸馏水及复合粉体的密度值,本实验取:ρ<sub>水</sub> = 0.998 23 g/cm<sup>3</sup>,ρ<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = 4.00 g/cm<sup>3</sup>,ρ<sub>ZrO<sub>2</sub></sub> = 5.60 g/cm<sup>3</sup>,由 ρ<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub></sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wt% × ρ<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> + ZrO<sub>2</sub> wt% × ρ<sub>ZrO<sub>2</sub></sub>,复合粉体中氧化锆的含量(wt%)是 30%,计算得 ρ<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub></sub> = 4.48 g/cm<sup>3</sup>。

**1.2.3 扫描电镜(SEM)观察** 选取氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷 2 个样本,对其中 1 个样本进行 10% 氢氟酸酸蚀 2 min,然后对样本的横断面进行表面喷金的横断面进行表面喷金,采用中科院科仪公司 KyKy-2800 电子扫描显微镜观察其显微结构。

**1.3 统计学处理** 采用 SPSS10.0 统计软件进行分析,对测试结果进行单因素方差分析(ANOVA)和 q 检验,计量数据采用  $\bar{x} \pm s$  表示,以 P < 0.05 为差异有统计学意义。

## 2 结 果

**2.1 氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷基体堆积密度及线收缩率的测定** 基体烧成温度 1 250、1 300、1 350 °C 的堆积密度分别为 76.94%、78.66%、80.16%,差异无统计学意义(P > 0.05);1 250、1 300、1 350 °C 试件的基体线收缩率差异有统计学意义(P < 0.05),各组两两间线收缩率比较差异有统计学意义(P < 0.05),见表 1。

表 1 氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷基体的堆积密度及线收缩率

组别	温度(°C)	堆积密度(%)	线收缩率( $\bar{x} \pm s, \%$ )
I 组	1 250	76.94	2.16 ± 0.51*
II 组	1 300	78.66	2.92 ± 0.97 <sup>△</sup>
III 组	1 350	80.16	3.76 ± 0.70

\*: P < 0.05, 与 II、III 组比较;<sup>△</sup>: P < 0.05, 与 III 组比较。

**2.2 氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷 SEM 观察** 氧化铝颗粒相互熔接作为骨架,颗粒之间的孔隙被渗透玻璃充盈和占据,二者相互锁结形成典型的连续相互渗透相复合体结构(插图 1)。氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷断面经过酸蚀后,渗透玻璃已全部酸蚀掉,只剩下基体结构,可见大颗粒之间呈现紧密而广泛的颈部熔接状态,较多微细颗粒熔接在大颗粒之间的颈部,彼此粘连为一体,造成大颗粒轮廓模糊,见插图 2。

## 3 讨 论

本课题的研究对象是氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷。

烧成温度与升温速度、保温时间及冷却制度同样都是陶瓷烧成制度的重要环节<sup>[7]</sup>。在烧制过程中陶瓷粉末颗粒相互靠近桥接,能够形成具有一定强度的多孔烧结体<sup>[8]</sup>。在此基础上进行玻璃渗透,得到复合渗透陶瓷。本研究有针对性地选择了烧结体性能影响最大的烧成温度作为考察因素,确定 1 250、1 300、1 350 °C 这 3 个温度点主要基于以下原因:(1)由于单斜相氧化锆转变为四方相氧化锆的相变温度为 1 170 °C,低于此温度单斜相氧化锆不能发生相变<sup>[9]</sup>;(2)烧成温度过高必然导致陶瓷材料的高度致密化,这样又可能造成线收缩率增大,且不利于下一阶段玻璃的渗透,因此不能像工业生产中采用高温烧结<sup>[10]</sup>。结合以上两方面考虑,在寻找高于相变温度,但又能够维持可允许的尺寸变化的温度点确定为实验温度。结合本研究的实验结果和相关文献,就不同的基体烧成温度对基体和复合体的影响进行以下的探讨:由实验结果可以看出随着基体烧成温度的升高,基体的堆积密度也逐渐升高,结果都高于 75%。采用渗透陶瓷制作技术,其力学性能受基体堆积密度的影响很大,一般要求基体的堆积密度应达到 70% 以上,故从基体堆积密度的角度预示本材料具有良好的力学性能;随着基体烧成温度的升高,基体的线收缩率也逐渐增大,但其增长幅度较小,仍保持在 3% 左右,故从基体线收缩率的角度预示本材料具有良好的适合性。

以上实验结果表明,从根本上来说,是与粉体粒度搭配的合理性密切相关的。柴枫等<sup>[11]</sup>对本粉体粒度分布测定结果表明,氧化铝-氧化锆纳米复合粉体粒径具有一定的分布范围,细小颗粒可以充填大颗粒间的间隙,堆积密度可以增高。最大颗粒尺寸接近平均粒径的两倍左右,已可构成坯体的最佳骨架结构,维持较好的尺寸稳定性,因此在一定范围内烧成温度的提高也不会产生过大的收缩。且在这种类型的坯体结构中,粉体颗粒间的间隙小且分布均匀,颗粒的配位数较高,从而导致较好的烧结活性和低收缩率。张晓南等<sup>[5]</sup>对基体烧成温度采用 1 250、1 300、1 350 °C 所得复合渗透陶瓷的三点弯曲强度测定平均值分别达到了(585.50 ± 32.38)、(590.43 ± 30.83)、(603.28 ± 22.08) Mpa;而其断裂韧性测定的平均值也分别达到了(6.370 ± 0.931)、(6.482 ± 0.993)、(7.354 ± 1.200) MPa · m<sup>0.5</sup>。从统计学角度来看,以上力学测试结果差异无统计学意义,但从测试值可以推测随着基体温度的升高,其力学性能也随着增强。从氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷的 SEM 照片中可以见到典型的连续相互渗透相复合体结构,反映了其良好的机械性能。

综上所述,从基体和复合渗透陶瓷的性能测试结果来看,1 250 °C 的基体线收缩率最小,此组力学测试结果和其他两组比较差异无统计学意义,故 1 250 °C 是较合适的基体烧成温度。

## 参考文献:

- [1] Atai M, Yassini E, Amini M, et al. The effect of a leucite-containing ceramic filler on the abrasive wear of dental composites[J]. Dent Mater, 2007, 23(9): 1181-1187.
- [2] Wassermann A, Kaiser M, Strub JR. Clinical long-term results of VITA In-Ceram classic crowns and fixed partial dentures: a systematic literature review[J]. Int J Presthodont, 2006, 19(4): 355-363.
- [3] Della Bona A, Kelly JR. The clinical success of all-ceramic restorations[J]. J Am Dent Assoc, 2008, 139 Suppl: S8-13.

此外,不同教育程度和医疗费用支付方式的患者对口腔门诊医疗服务总满意度差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。其中,小学或初中患者对口腔门诊医疗服务总满意度显著低于不识字患者、大专或大学患者、研究生患者。课题组项目深入访谈证实不识字患者更注重医疗结果,对医疗服务过程在意度较低;大专或大学患者、研究生组等文化程度较高者相对注重医疗服务品质,对于服务的认知较为敏感与严苛,沟通理解能力较强,也能和医生建立较信任的医患关系。商业医疗保险者对口腔门诊医疗服务总满意度显著高于社会基本医疗保险、自费者( $P < 0.05$ )。相对而言,商业医疗保险者更关注身体健康,自费者大多认为医疗费用过高。

相关调查发现,与医疗服务满意度相关的方面主要包括医疗设备环境、方便性、医疗费用、技术、人际互动因素等<sup>[10-11]</sup>。本研究经 Spearman 相关分析和多元回归分析发现,就医环境、门诊时间可配合患者需要方面、专业技术能力、收费的合理性、各项医疗收费的透明度、医护人员服务态度、就医时是否信任医务人员等方面与口腔门诊医疗服务总评价相关性较强。这与其他学者调查结果基本一致<sup>[12-13]</sup>,提示各级口腔医疗机构应加强这些方面的服务持续改进,更好地提高患者满意度。特别是 300 例成年人患者接受深入访谈后也对口腔门诊医疗服务满意度提出了更高的要求,值得各级口腔医疗门诊机构关注。

综上所述,随着医疗保险制度的覆盖面不断扩大,口腔医疗服务环境的逐渐改善,市场化竞争的加强,使患者对口腔门诊医疗服务提供方有更多的选择<sup>[14]</sup>。各级口腔医疗机构面对制度和环境变化的双重考验,必须重视品牌战略、扩大经营规模、提供优质服务、注重人才战略<sup>[15]</sup>,才可能实现持续快速发展。

#### 参考文献:

- [1] 李宁秀,任晓辉,唐敏,等.患者就医意向与社区卫生服务[J].中国卫生事业管理,2008,17(2):101-102.
- [2] Berger B, Lenz M, Mühlhauser I. A satisfied patient—a good doc? To what extent is patient satisfaction an indicator of quality in general practice? A systematic review[J]. Z Evid Fortbild Qual Gesundhwes, 2008, 102(5): 299-306.
- [3] Qian D, Pong RW, Yin A, et al. Determinants of health care demand in Poor, rural China: the case of Gansu

Province[J]. Health Policy Plan, 2009, 24(5): 324-334.

- [4] 姬军生. 患者满意度调查是医疗质量考评的重要内容[J]. 中华医院管理杂志, 2004, 20(1): 49-50.
- [5] Archer N, Fevrier-Thomas U, Lokker C, et al. personal health records: a scoping review[J]. J Am Med Inform Assoc, 2011, 18(4): 515-522.
- [6] Malaty HM, O'Malley KJ, Abudayyeh S, et al. Multidimensional measure for gastroesophageal reflux disease (MM-GERD) symptoms in children: a population-based study[J]. Acta Paediatr, 2008, 97(9): 1292-1297.
- [7] Weston R, Dabis R, Ross JD. Measuring patient satisfaction in sexually transmitted infection clinics: a systematic review[J]. Sex Transm Infect, 2009, 85(6): 459-467.
- [8] Pettersen KI, Veenstra M, Guldvog B, et al. The Patient Experiences Questionnaire: development, validity and reliability[J]. Int J Qual Health Care, 2004, 16(6): 453-463.
- [9] 蔡湛宇,陈平雁.患者满意度的概念及测量[J].中国医院统计, 2002, 9(4): 236-238.
- [10] Soufi G, Belayachi J, Himmich S, et al. patient satisfaction in an acute medicine department in Morocco[J]. BMC Health Serv Res, 2010(10): 149.
- [11] 保宏翔. 患者满意度量表的设计及信、效度评价[J]. 卫生职业教育, 2010, 28(21): 157-159.
- [12] Tung YC, Chang GM. Patient satisfaction with and recommendation of a primary care provider: associations of perceived quality and patient education[J]. Int J Qual Health Care, 2009, 21(3): 206-213.
- [13] Säilä T, Mattila E, Kaila M, et al. Measuring patient assessments of the quality of outpatient care: a systematic review[J]. J Eval Clin Pract, 2008, 14(1): 148-154.
- [14] Ruiz MA, Pardo A, Rejas J, et al. Development and validation of the "Treatment Satisfaction with Medicines Questionnaire" (SATMED-Q)[J]. Value Health, 2008, 11(5): 913-926.
- [15] 吴小红,邓锋.口腔医院经营战略的思考[J].重庆医学, 2006, 35(14): 1329-1330.

(收稿日期:2012-02-09 修回日期:2012-04-22)

(上接第 2718 页)

- [4] 张雯,郑美华.全瓷固定桥抗折性能的研究进展[J].国际口腔医学杂志, 2010, 37(4): 481-484.
- [5] 张晓南,辜向东,吴恙,等.基体烧结温度对氧化铝-氧化锆纳米渗透陶瓷力学性能的影响[J].重庆医学, 2010, 39(10): 1212-1213.
- [6] 辜向东,张晓南,鲜苏琴,等.氧化铝-氧化锆纳米复合渗透陶瓷低温补偿代型材料适合性研究[J].重庆医学, 2009, 38(23): 2948-2950.
- [7] 吴云涛,秦来顺,杨怡昕,等. Gd<sub>0.98</sub>Lu<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷的真空烧结和光学性能[J].硅酸盐学报, 2009, 37(6): 964-969.
- [8] Gonzaga CC, Yoshimura HN, Cesar PF, et al. Subcritical

crack growth in porcelains, glass-ceramics, and glass-infiltrated alumina composite for dental restorations[J]. J Mater Sci Mater Med, 2009, 20(5): 1017-1024.

- [9] Lugh V, Sergio V. Low temperature degradation-aging-of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry[J]. Dent Mater, 2010, 26(8): 807-820.
- [10] 熊炳昆. 二氧化锆制备工艺与应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008: 11-12.
- [11] 柴枫,徐凌,廖运茂,等.氧化锆增韧的纳米复合渗透陶瓷粉体性能的研究[J].实用口腔医学杂志 2002, 18(11): 518-521.

(收稿日期:2012-05-06 修回日期:2012-05-31)