

烧结次数对齿科氧化锆陶瓷机械性能的影响

陈莹¹, 顾郁嘉¹, 陈晨², 章非敏¹, 钱梦珂¹, 卢枳岑¹, 张怀勤^{1*}, 谢海峰^{1*}

(¹南京医科大学口腔疾病研究江苏省重点实验室, 南京医科大学附属口腔医院修复科, ²牙体牙髓科, 江苏 南京 210029)

[摘要] 目的: 研究不同烧结次数对氧化钇稳定四方相氧化锆(Y-TZP)陶瓷机械性能的影响。方法: 制作 Y-TZP 瓷片, 分为 3 组, 分别烧结 1、3、5 次, 每组再分为 3 个亚组, 分别为在压力灭菌锅内进行水热老化处理 10、20 h 模拟 Y-TZP 的低温老化组, 烧结后未进行老化的作为对照组。如此, 实验共分为 9 组(1-10、1-20、1-C、3-10、3-20、3-C、5-10、5-20、5-C), 测量每组试件的 3 点弯曲强度, 压痕法测算其断裂韧性, 并利用 WEIBULL 分布分析弯曲强度测量结果的可靠性。结果: 9 组试件的弯曲强度及断裂韧性无统计学差异($P>0.05$), WEIBULL 分析同样证实这一结果。结论: 烧结次数的增加不会加速 Y-TZP 的低温老化效应, Y-TZP 修复体制作过程中可能需要的多次烧结对 Y-TZP 材料本身的机械性能无明显影响。

[关键词] 烧结次数; Y-TZP; 弯曲强度; 断裂韧性; WEIBULL 分布

[中图分类号] R783.1

[文献标志码] B

[文章编号] 1007-4368(2017)01-0117-04

doi: 10.7655/NYDXBNS20170129

氧化钇稳定四方相氧化锆陶瓷(yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, Y-TZP) 因其更加优良的机械性能、美学效果、良好的生物相容性及耐腐蚀性, 是目前临床上应用最广泛的口腔修复材料之一, 常应用于全冠、桩冠、冠桥等修复体的制作。但在临床上, 有时 Y-TZP 修复体会因为美学效果不够理想或者修复体设计制作过程中存在瑕疵, 需要进行调整瓷层颜色或返工修改等处理, 这些过程都涉及对修复体的多次烧结问题, 因此便引发了对氧化锆陶瓷多次烧结的安全问题的思考。有研究表明超过一定的烧结次数时, 烧结次数的增加对 Y-TZP 陶瓷与饰面瓷双层瓷的结合强度有影响, 界面间的气孔及微裂纹增加, 结合性能降低^[1], 然而, 目前对于是否会加速 Y-TZP 材料本身的低温老化效应(LTD)却少有研究。本研究的目的即在于探讨不同烧结次数是否会加速 Y-TZP 陶瓷的低温老化效应。

1 材料和方法

1.1 材料

可切削 Y-TZP 陶瓷块(KAVO 公司, 德国), 低

速切割机(Buehler 公司, 美国), 氧化锆结晶炉(EverestTherm, Kavo 公司, 德国), 烤瓷炉(Multimat C, 登士柏公司, 美国), 压力灭菌锅(Vacuklaw 24B, Melag 公司, 德国), 万能测试仪(Instron 公司, 美国), 维氏显微硬度计(FM-700, Future-Tech 公司, 日本), 扫描电子显微镜(FEI quant 650, SEM, 美国)

1.2 方法

1.2.1 试件的制备及分组

将 Y-TZP 块切割成相同规格(1.2 mm×4.0 mm×20.0 mm)的小条 72 枚, 所有试件均依次使用 600 目和 800 目砂纸抛光, 依照厂家推荐的烧结程序于氧化锆结晶炉中充分烧结。试件分为 3 大组, 每组 24 个样品, 并依照厂家推荐的饰面瓷烧结程序在烤瓷炉中分别烧结 1、3、5 次(以 55℃的加热速率从 420℃升温至 920℃; 保持 2 min; 5 MPa 下真空 2 min; 缓慢冷却; 开炉温度 420℃), 每组内再根据老化情况不同分为 3 个亚组, 每亚组 8 个样品, 分别进行水热老化(压力灭菌锅内 134℃, 0.2 MPa 条件下)处理 10、20 h 以模拟 Y-TZP 不同程度的低温老化效应, 不进行老化组作为对照。如此, 实验共分为 9 组(1-10、1-20、1-C、3-10、3-20、3-C、5-10、5-20、5-C)。在进行测试前, 所有试件均在双蒸水中超声荡洗 10 min 并干燥。

1.2.2 三点弯曲强度

用游标卡尺测量每个试件的精确尺寸, 将试件固定在万能测试仪上测试其弯曲强度, 两端加载点

[基金项目] 国家自然科学基金(81400539); 江苏高校优势学科建设工程资助(2014-37); 江苏省自然科学基金(BK20150998, BK20140913); 江苏省高校自然科学基金(15KJB320003)

*通信作者 (Corresponding author), E-mail: dentzhq@126.com; xhf-1980@126.com

跨度 14 mm, 测试速度为 1 mm/min, 记录加载断裂时最大载荷, 计算弯曲强度(MPa)。计算公式为: $M=3FL/2WT^2$, 其中 F 为最大载荷(N), L 为下加载台两加载点间距离(mm), W 为试件宽度(mm), T 为试件厚度(mm)。

1.2.3 WEIBULL 分析

对于 9 组试件($n=8$), 将每组内测得的各个弯曲强度数值按升序排列, 标号为 ($i=1, 2, 3, \dots, n$), 即每组数据的最低值试件记为 $i=1$, 最高值试件记为 $i=n$, P_f 为试件在外加应力 σ_f 作用下失效的概率, 令 $P_f=(i-0.5)/n$; 由 WEIBULL 分析函数: $P_f=1-\exp\{-(\sigma_f/\sigma_0)^m\}$, 其中, σ_f 为弯曲强度, σ_0 为尺度参数, m 为 WEIBULL 系数, 利用最小二乘法对 P_f 进行线性回归转换, 可以得到等式: $\ln\ln[1/(1-P_f)]=m\ln\sigma_f-m\ln\sigma_0$, 该式可视为关于 $\ln\ln[1/(1-P_f)]$ 与 $\ln\sigma_f$ 的线性方程, 其中斜率即为 m , 截距为 $m\ln\sigma_0$ 。

1.2.4 断裂韧性

每组断裂试件中选取 6 个(弯曲强度更接近该组平均值者), 利用压痕法测定其断裂韧性, 试件表面裂纹由维氏显微硬度计的金刚石压头加载产生, 载荷为 9.807 N, 持续 10 s, 通过扫描电镜(SEM)在 15 kV 工作条件, 500 放大倍数下观测裂纹长度, 计算断裂韧性。计算公式为: $K_{IC}=0.016 \times (E/Hv)^{1/2} \times (P/c^{3/2})=0.23 \times Hv \times a^{1/2} \times (c/a)^{-2/3}$, 其中, K_{IC} 为断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), E 为弹性模量 (GPa), Hv 为维氏硬度 (GPa), P 为加载负荷(N), c 为从压痕中心测量的裂纹扩展长度 (mm), a 为压痕对角线的平均半长 (mm)(图 1)。扫描电镜下的典型压痕如图 2。

1.3 统计学方法

计算各组弯曲强度和断裂韧性的均值(\bar{x})、标准差(s)及 95%可信区间(95%CI)。采用 SPSS19.0 统计软件对各组测定的弯曲强度和断裂韧性结果分别进行双因素方差分析, 评价烧结次数和老化时间这两个影响因素对变量的影响, 显著性水平 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 三点弯曲强度及断裂韧性测量结果

9 组试件的三点弯曲强度及断裂韧性测量结果及 95% CI 见表 1, Post-Hoc 检测显示, 9 组间弯曲强度及断裂韧性测量结果无统计学差异 ($P_{弯}=0.934$; $P_{断}=0.208$), 弯曲强度和断裂韧性的双因素方差分析结果分别见表 2、表 3, 可以看出, 烧结次数和老化时间这两个因素对于各组弯曲强度及断裂韧性的影响均无统计学意义, 两种因素之间也无交互作用。

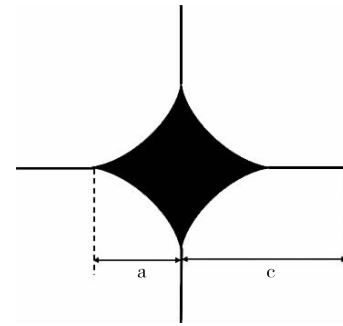


图 1 压痕法测断裂韧性示意图

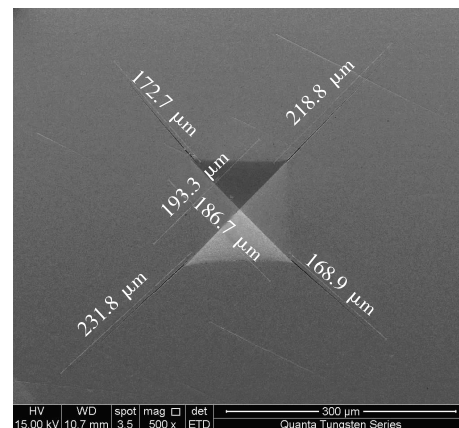


图 2 扫描电镜下试件的菱形压痕($\times 500$)

表 1 弯曲强度及断裂韧性均值、标准差及 95%可信区间

组别	弯曲强度(MPa)		断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	
	$\bar{x} \pm s$	95%CI	$\bar{x} \pm s$	95%CI
1-10	704.73±41.25	672.25~739.21	5.068±0.515	4.527~5.608
1-20	751.44±109.17	660.18~842.70	4.243±0.260	3.970~4.516
1-C	682.95±104.76	695.36~770.53	5.480±0.983	4.449~6.512
3-10	676.34±102.31	590.80~761.88	4.954±0.554	4.372~5.536
3-20	753.13±150.82	627.04~879.22	4.364±0.287	4.063~4.665
3-C	678.31±140.76	560.63~795.98	4.908±0.803	4.065~5.752
5-10	709.65±155.33	579.79~839.51	5.544±0.375	5.151~5.937
5-20	720.90±131.31	611.12~830.68	4.962±0.321	4.624~5.299
5-C	642.97±126.87	536.90~749.03	4.714±0.409	4.284~5.143

表 2 弯曲强度测试的双因素方差分析结果

影响因素	均方	F 值	P 值
烧结次数	2 870.457	0.191	0.826
老化时间	33 152.318	2.209	0.118
烧结次数×老化时间	3 086.810	0.206	0.934

表 3 断裂韧性测试的双因素方差分析结果

影响因素	均方	F 值	P 值
烧结次数	0.496	1.626	0.208
老化时间	2.186	2.167	0.102
烧结次数×老化时间	0.966	1.168	0.122

2.2 WEIBULL 分析

WEIBULL 分布中各项参数计算结果详见表 4, WEIBULL 系数(m)又称为形状参数,决定分布曲线的基本形状,尺度参数(σ_0)起放大或缩小曲线的作用,但不影响分布的形状。从计算结果看,除 1-10 组 WEIBULL 系数偏高外,其他各组 WEIBULL 系数及各组尺度参数无明显差异。所有实验组按 95%CI 间的 WEIBULL 分析图如图 3。

表 4 WEIBULL 分布参数计算结果

组别	尺度参数(MPa)	WEIBULL 系数
1-10	723.24	19.81
1-20	802.68	7.17
1-C	725.63	7.64
3-10	721.72	7.10
3-20	815.70	5.63
3-C	736.09	5.32
5-10	770.83	5.25
5-20	774.78	6.30
5-C	694.28	5.80

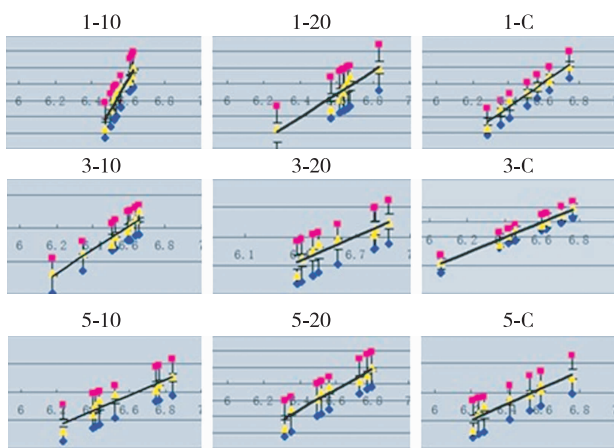


图 3 95%CI WEIBULL 分析图

3 讨论

Y-TZP 虽然具有优良的机械性能及生物相容性,然而其本身的不透明性使其美学效果大打折扣,临床上 Y-TZP 修复体通常需要在其表面涂塑透明度更高、美学性能更好的饰面瓷和(或)进行上釉处理,因此反复烧结是氧化锆材料面临的常见问题。Nakamura 等^[2]曾报道,经过 5 次烧结后,并没有显著影响 Y-TZP 的弯曲强度。但是关于烧结次数的增加对氧化锆机械性能影响的系统评价少有报道。弯曲强度与断裂韧性是材料机械性能的重要指标,也是评价 Y-TZP 修复体临床性能的重要指征^[3],而 WEIBULL 分布在可靠性实验与评估中具有广泛的适用性,可用来预测材料结构破坏的概率^[4-5],因此

本研究选用弯曲强度与断裂韧性作为实验测试的内容,研究烧结次数对氧化锆陶瓷机械性能的影响并利用 WEIBULL 分布来评估测试结果的可靠性。

Y-TZP 长期处于 100~400℃ 尤其是潮湿环境下,就会导致力学性能的显著下降,在其表面伴随有微观或者宏观的微裂纹,称为 Y-TZP 陶瓷的低温老化现象^[6-8]。在 LTD 过程中,亚稳态的四方相氧化锆 ($t\text{-ZrO}_2$) 会转变为更为稳定的单斜相氧化锆 ($m\text{-ZrO}_2$),有研究表明,过量的 $t \rightarrow m$ 的转变会导致 Y-TZP 机械性能的降低^[9]。在体外实验中,采用 134℃ 水热老化处理是模拟加速低温老化最常用的方法^[10]。有文献报道,Y-TZP 经过体外 134℃ 水热老化 1 h,相当于口内环境下使用 1~2 年^[11]。本研究为了探讨烧结次数的增加是否会加速 Y-TZP LTD 的发生,因此设计了 10、20 h 的老化组来模拟不同程度的 LTD。在过去的研究中,存在一些对立的结论,有研究结果显示,对于某些品牌的 Y-TZP 经过水热老化处理会导致其机械性能的降低^[12-13];而又有一些研究认为,经过老化处理后 Y-TZP 的弯曲强度并没有明显改变^[7,14]。从本研究结果上看,9 组试件的弯曲强度与断裂韧性并无统计学差异,可以认为烧结次数的增加对 Y-TZP 的机械性能没有产生明显的不利影响。这一结果表明,在 Y-TZP 修复体制作过程中因为涂塑饰面瓷、上釉或调改颜色等而进行的多次烧结,对于氧化锆材料本身的远期性能并不会产生明显影响。

在 WEIBULL 分布中,一般认为,WEIBULL 指数(m)越大,即误差范围越小,结构完整性越高,可认为材料的可靠性越好^[15]。从实验结果上看,1-10 组 m 值最大,而其余 8 组 m 值并没有明显差异。从 WEIBULL 指数计算公式来考虑,结合各组弯曲强度计算数值范围基本一致,该组 m 值偏大主要是由于该组实验结果中标准差最小,样本数据接近导致的,因此该组 m 值计算结果的偏大对于评价结果并无影响,可以认为 9 组 WEIBULL 指数并无明显差异,即可预测 9 组材料的结构破坏概率相当,在弯曲强度性能方面并无明显差异。

本研究通过弯曲强度和断裂韧性两项参数及 WEIBULL 分析较为全面地评价了烧结次数对 Y-TZP 机械性能的影响。也有研究曾报道与当前研究不一致的结果,Vatali^[12]经过 4 次烧结及之后的老化处理,Y-TZP 的纳米硬度及弹性模量发生了降低,并且伴随 $t \rightarrow m$ 转变的增加。出现这一对立结果可能是由于实验使用的 Y-TZP 的品牌不同以及烧结过

程存在差异。

综上所述,烧结次数的增加对于 Y-TZP 弯曲强度及断裂韧性无影响,也并未加速 Y-TZP 的低温老化过程的发生,说明反复烧结对 Y-TZP 的机械性能并没有明显的不利作用。但是作为体外实验并不能完全模拟口内情况,比如口腔环境中 pH 的变化,修复体承受咬合力的变化等。对于反复烧结的氧化锆材料在口内的远期表现,仍需要进一步的临床研究。

[参考文献]

[1] 李梦静,阳佳兴,蓝巧瑛,等.反复烧结对氧化锆支架与饰瓷结合强度的影响[J].中华口腔医学研究杂志(电子版),2010,4(6):583-589

[2] Nakamura K, Adolfsson E, Milleding P, et al. Influence of grain size and veneer firing process on the flexural strength of zirconia ceramics [J]. Eur J Oral Sci, 2012,120(3):249-254

[3] 伊元夫,王晨,温宁,等.牙科着色氧化钇稳定四方多晶氧化锆陶瓷的结构与性能[J].华西口腔医学杂志,2009,27(5):473-478

[4] 郭红,李波,张博.基于完全样本的两参数 Weibull 分布的参数估计[J].华中师范大学学报(自然科学版),2007,41(3):348-351

[5] Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability[J]. J Appl Mech, 1951, 18: 293-297

[6] 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

[7] Alghazzawi TF, Lemons J, Liu PR, et al. Influence of low-temperature environmental exposure on the mechanical properties and structural stability of dental zirconia

[J]. J Prosthodont, 2012,21(5):363-369

[8] Sevilla P, Sandino C, Arciniegas MA, et al. Evaluating mechanical properties and degradation of YTZP dental implants [J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2010,30(1):14-19

[9] Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, et al. Y-TZP ceramics: key concepts for clinical application[J]. Oper Dent, 2009,34(3):344-351

[10] ISO 13356:2008. Implants for surgery ceramic materials based on yttria stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) [S]. 2008

[11] Zhang F, Inokoshi M, Vanmeensel K, et al. Lifetime estimation of zirconia ceramics by linear ageing kinetics[J]. Acta Mater, 2015,92(15):290-298

[12] Vatali A, Kontonasaki E, Kavouras P, et al. Effect of heat treatment and in vitro aging on the microstructure and mechanical properties of cold isostatic-pressed zirconia ceramics for dental restorations [J]. Dent Mater, 2014,30(10):e272-e282

[13] Siarampi E, Kontonasaki E, Andrikopoulos KS, et al. Effect of *in vitro* aging on the flexural strength and probability to fracture of Y-TZP zirconia ceramics for all-ceramic restorations [J]. Dent Mater, 2014,30(12):e306-e316

[14] Xie H, Gu Y, Li Q, et al. Effects of multiple firings on the low-temperature degradation of dental yttria-stabilized tetragonal zirconia[J]. J Prosthet Dent, 2016,115(4):495-500

[15] Xie H, Shen S, Qian M, et al. Effects of acid treatment on dental zirconia: an *in vitro* study [J]. PLoS One, 2015,10(8):e0136263

[收稿日期] 2016-03-28

(上接第 24 页)

44211-44217

[13] Hsu DS, Wang HJ, Tai SK, et al. Acetylation of snail modulates the cytokinome of cancer cells to enhance the recruitment of macrophages [J]. Cancer Cell, 2014,26(4):534-548

[14] Scholz C, Weinert BT, Wagner SA, et al. Acetylation site specificities of lysine deacetylase inhibitors in human cells[J]. Nat Biotechnol, 2015,33(4):415-423

[15] Jeffries MA, Sawalha AH. Autoimmune disease in the epigenetic era: how has epigenetics changed our understanding of disease and how can we expect the field to evolve?[J].Expert Rev Clin Immu, 2015, 11(1):45-58

[16] Chan HM, La Thangue NB. p300/CBP proteins: HATs for transcriptional bridges and scaffolds[J]. J Cell Sci, 2001,

114(13):2363-2373

[17] Goodman RH, Smolik S. CBP/p300 in cell growth, transformation, and development [J]. Genes Dev, 2000,14(13):1553-1577

[18] Schubeler D, Macalpine DM, Scalzo D, et al. The histone modification pattern of active genes revealed through genome-wide chromatin analysis of a higher eukaryote [J]. Genes Dev, 2004,18(11):1263-1271

[19] O'Neill LP, Turner BM. Histone H4 acetylation distinguishes coding regions of the human genome from heterochromatin in a differentiation-dependent but transcription-independent manner[J]. EMBO J, 1995, 14(16):3946-3957

[收稿日期] 2016-04-20