

# 纳米白榴石对牙科烤瓷材料力学性能的影响

Influence of Nano-sized Leucite on Dental Porcelain

Mechanical Properties

杨金萍<sup>1</sup>, 王 静<sup>1</sup>, 吴建青<sup>2</sup>

(1 河北理工大学 材料学院, 河北 唐山 063009;

2 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

YANG Jin-ping<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, WU Jian-qing<sup>2</sup>

(1 College of Materials, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009,

Hebei, China; 2 College of Materials Science and Engineering, South

China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**摘要:** 以纳米白榴石为弥散颗粒, 对低温牙科烤瓷材料进行了增强、增韧。运用 XRD, SEM 对白榴石在烤瓷材料中的相组成和显微结构进行分析, 并探讨了白榴石添加量对材料强度、硬度和断裂韧性的影响。结果表明: 牙科烤瓷材料的抗弯强度、显微硬度和断裂韧性都随纳米白榴石添加量的增加而增大; 添加 20% (质量分数) 白榴石粉体的牙科烤瓷材料具有良好的力学性能, 并且能够和 Ni-Cr 合金基体达到良好的膨胀系数匹配。

**关键词:** 纳米白榴石; 牙科烤瓷材料; 力学性能

中图分类号: TQ174.1+5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)05-0030-04

**Abstract:** Nano-sized leucite powders were used as dispersed particles to improve the toughness and strength of low-temperature dental porcelain fused to metal. XRD and SEM were used to determine the phase composition and microstructure of nano-sized leucite in the sintered specimen. The effects of leucite content on the strength, hardness and fracture toughness of the sintered specimen were also investigated. Results show that the flexural strength, microhardness and fracture toughness increase with the content of nano-sized leucite. The dental porcelain containing 20% (mass fraction) of nano-sized leucite can obtain excellent mechanical property, which can match the Ni-Cr alloy very well in the thermal expansion coefficient.

**Key words:** nano-sized leucite; dental porcelain fused to metal; mechanical property

牙科烤瓷材料具有良好的生物相容性、耐磨耐腐蚀性以及色泽自然、逼真等优点<sup>[1-3]</sup>, 目前已成为治疗牙缺失最主要的方法之一<sup>[4]</sup>。金属基烤瓷冠是将陶瓷高温熔融于金属表面制成的, 大多数陶瓷的线膨胀系数小于  $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , 而目前应用最为广泛的镍铬合金热膨胀系数约为  $14 \times 10^{-6} \sim 16 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ <sup>[5]</sup>。当冷却时, 由于瓷层与金属基底间过大的膨胀系数差异而产生的残余应力, 将导致烤瓷层剥落或开裂<sup>[5]</sup>。为了获得烤瓷与金属的良好结合, 一般在烤瓷中加入高热膨胀系数的物质。结晶良好的四方相白榴石 ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) 的热膨胀系数可达  $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , 并具有良好的力学性能, 与低膨胀系数的长石质烤瓷材料混合可以提高烤瓷材料的热膨胀系数, 达到与金属基底层的良好匹配<sup>[6,7]</sup>。然而, 传统烤瓷材料中采用的白榴石晶体颗粒较大, 多在微米级尺度。在烤瓷冷

却的过程中, 大颗粒的白榴石晶体与其周围玻璃相在热膨胀系数上的较大差异, 会在白榴石晶体与周围玻璃相之间形成微裂纹, 导致烤瓷冠在承受咬合的过程中易于产生应力集中而引发裂纹扩展, 从而损害烤瓷材料的强度。

当纳米级的白榴石颗粒均匀分散在玻璃基质相中时, 由于纳米颗粒的尺寸非常小, 因此它与玻璃相的结合, 不会引起微裂纹的产生而损害烤瓷的强度。小尺寸纳米颗粒的表面能很大, 有利于降低烧结温度和缩短烧结时间。烤烧温度的降低有利于防止金属基底的变形, 加之, 烤瓷牙本身体积小, 烤烧时间的缩短有利于快速烧成。

本工作研究了纳米级的白榴石晶体在烤瓷材料中的物相组成和显微结构, 进而探讨其对烤瓷材料力学性能的影响。

1 实验

1.1 材料组成

本实验以自制的低温牙科烤瓷熔块为基体材料,其主要化学组成见表 1。将合成的四方相纳米白榴石添加到低温熔块中,考察纳米白榴石晶体对其性能的影响。其中白榴石采用溶胶-凝胶法制备<sup>[8]</sup>,经共沸蒸馏法干燥后,1100℃热处理 1h,平均晶粒尺寸为 45nm 左右。

表 1 低温牙科烤瓷熔块的化学组成

Table 1 Chemical composition of low-fusing frit						
Chemical composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	
Mass fraction/ %	50-75	5-10	20-30	1-3	2-6	

按表 2 的比例将基础熔块粉和白榴石粉体混合。不同白榴石含量的试样的烧结温度如表 2 所示,随白榴石含量的增加,试样烧结温度不断提高。

表 2 白榴石含量对烤瓷材料烧结温度的影响

Table 2 Effects of leucite content on the sintering temperatures of the dental porcelains							
Mass fraction of leucite/ %	0	5	10	15	20	25	
Sintering temperature/ °C	750	780	820	840	870	900	

1.2 试样的制备

每组原料加入 10%(质量分数,下同)的聚乙烯醇溶液作为黏结剂,无水乙醇作为分散介质,球磨混合 1h 后烘干,过 40 目筛备用。采用 DY-30 型台式电动压机压制成型,成型压力为 20MPa,保持压力 30s。干燥后的试样在 Densply 触摸式烤瓷炉中按照表 2 所示的烧结温度烧成,升温速度 40℃/min,在最高烧结温度下保温 3min 后随炉冷却。烧好的试样首先采用 600# 水磨砂纸打磨成表面平整,尺寸约 2mm×4mm×40mm 试样(倒角 45°,相邻面间夹角 90°,无明显气孔),然后在 Buehler 抛光机上分别用 5,1μm 金刚砂膏抛光,最后经过超声波清洗、烘干,得到待检测试样。

1.3 试样的性能表征

采用 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪对试样进行物相分析。用 LEO 1530VP 扫描电镜分析其显微结构。在 5567 型电子万能试验机上采用三点抗弯法测试试样的抗弯强度(加载速度为 0.5mm/min,跨度为 30.00mm)。试样的维氏硬度使用 Wilson-Wolpert Turkon 2100B 型显微硬度计测量(载荷为 4.9N,保压 10s)。采用压痕-强度法测定试样的断裂韧性,计算公

式如下:

$$K_{IC} = \eta^R (E/H)^{1/8} (\sigma P^{1/3})^{3/4} \tag{1}$$

式中:  $\eta^R$  为由实验数据回归得出的计算常数,为 0.59;  $H$  为维氏硬度, GPa;  $\sigma$  为压痕试样的弯曲强度, Pa;  $P$  为压痕载荷, 本实验取 4.9N;  $E$  为弹性模量, GPa, 按照复合材料弹性模量混合定律估算。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是外加白榴石粉体烤瓷材料的 X 射线衍射图谱,从图 1 可以发现,基础熔块为非晶相,但随白榴石添加量的增多,试样中四方相白榴石晶体(t-leucite)的衍射峰逐渐增强,并且仅有四方相白榴石晶体的衍射峰。表明在基础熔块中添加白榴石晶体,在烤烧过程中,并未引起其他晶体从烤瓷体中析出。

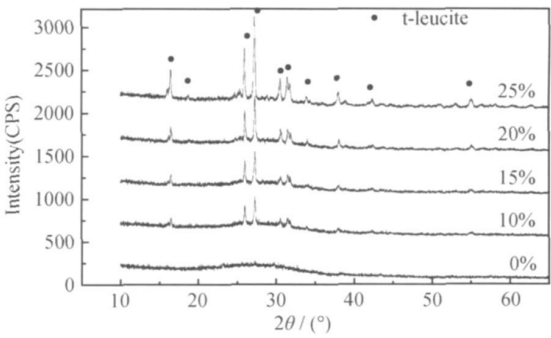


图 1 不同白榴石含量的烤瓷试样的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the specimens with different leucite contents

2.2 显微结构分析

图 2 是不同含量白榴石的烤瓷试样的 SEM 形貌,图 2(a), (b), (c) 分别为添加白榴石 10%, 15%, 20% 的试样,经 820, 840, 870℃烤烧,打磨,抛光后的样品。在添加 10% 白榴石的试样中,白榴石颗粒的尺寸仅在 70nm 左右(图 2(a));当白榴石添加量达到 15% 以上时(图 2(b), (c)),白榴石晶体的尺寸接近 100nm。从图 2 还可见四方相白榴石晶体非常均匀地分散在玻璃基体中,而且白榴石晶体的颗粒尺寸比较均匀。随白榴石添加量的增加,试样的烧结温度提高,颗粒尺寸也逐渐增大。

2.3 纳米白榴石对烤瓷材料热膨胀性能的影响

图 3 是不同白榴石含量的烤瓷试样的热膨胀系数曲线。所有曲线的形状相似,均呈 S 形变化。随白榴石含量的提高,材料的平均热膨胀系数增加,而且软化点逐渐提高。软化点从未加白榴石的 549℃上升到添

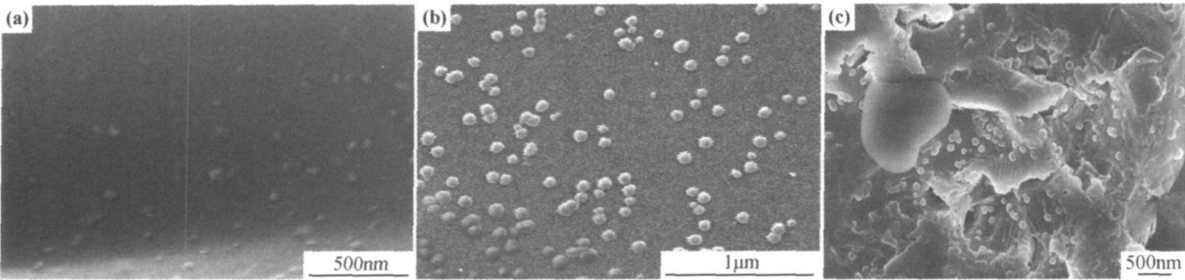


图 2 不同白榴石含量的烤瓷试样的 SEM 形貌 (a) 10% ; (b) 15% ; (c) 20%

Fig. 2 SEM micrographs of the dental porcelains with different leucite contents (a) 10% ; (b) 15% ; (c) 20%

加 20% 白榴石的 579℃。从图 3 可知, 随白榴石含量从 0% 变化到 20%, 热膨胀系数从  $11.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  上升到  $13.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。这个膨胀系数可以很好地与 Ni-Cr 合金的膨胀系数匹配。结合 XRD 图谱, 由于试样中仅含有四方相白榴石晶相, 由此可见, 四方相白榴石晶体能明显提高烤瓷材料的热膨胀系数, 通过改变白榴石的添加量来调整材料的热膨胀系数, 可以满足使用的需要。

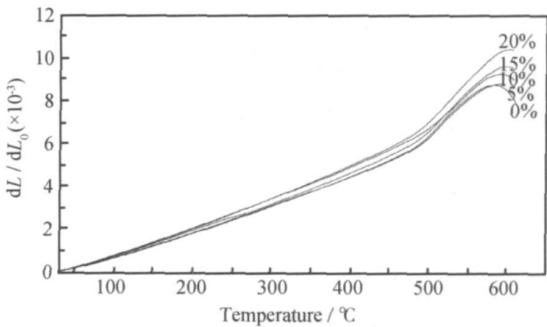


图 3 不同白榴石含量的试样的热膨胀曲线

Fig. 3 Thermal expansion curves of the dental porcelain with different leucite contents

2.4 纳米白榴石对烤瓷材料力学性能的影响

2.4.1 白榴石添加量对抗弯强度的影响

白榴石的添加量对烤瓷材料抗弯强度的影响如图 4 所示, 随白榴石添加量的增加, 试样的抗弯强度不断提高, 并呈现了明显的直线关系。含 20% 白榴石的抗弯强度是 99MPa, 相对未加白榴石的基础熔块的抗弯强度 57MPa, 增加了 74%, 远高于 ISO9693—1999 要求的金属基牙科烤瓷材料的抗弯强度  $\geq 50\text{MPa}$ 。

XRD 分析表明试样中仅含有四方相白榴石晶体。SEM 图显示白榴石晶体比较均匀地弥散分布在玻璃基质相中, 起到了第二相弥散增强作用, 有助于提高烤瓷材料的抗弯强度。

2.4.2 白榴石添加量对显微硬度的影响

试样的显微硬度与白榴石添加量的关系如图 5 所

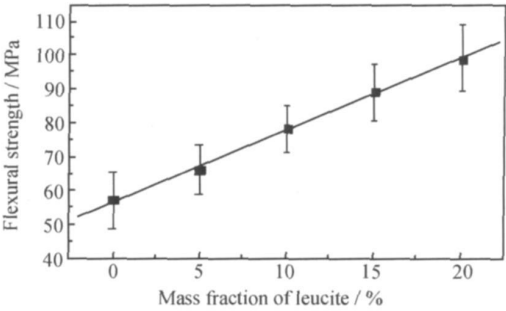


图 4 白榴石的添加量对烤瓷材料抗弯强度的影响

Fig. 4 The effect of leucite content on flexural strength of dental porcelain

示。随白榴石含量的增加, 试样的维氏硬度不断提高, 并且二者也近似成线形关系。当白榴石添加量为 20% 时, 试样的显微硬度为 590MPa, 相对于基础熔块的显微硬度 515MPa, 提高了大约 15%。与抗弯强度相比, 硬度的提高不是很明显, 可能是由于白榴石的硬度与熔块的硬度相差不大之故。

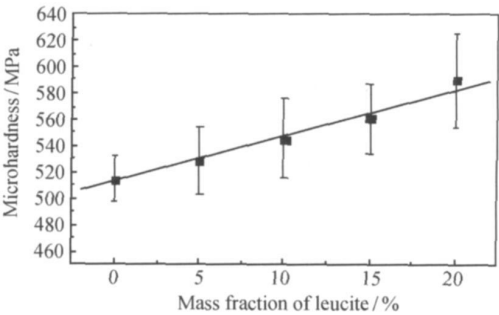


图 5 白榴石的添加量与烤瓷材料显微硬度的关系

Fig. 5 The relationship between leucite content and microhardness

2.4.3 白榴石添加量对断裂韧性的影响

纳米白榴石添加量与试样断裂韧性的关系见图 6。从图 6 可知, 试样的断裂韧性随白榴石含量的增加明显提高。当纳米白榴石添加量增加到 20% 时, 试样

的断裂韧性从  $1.06 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  增加到了  $1.57 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 提高了 48%。由此可见, 外加四方相白榴石不仅起到了提高膨胀系数的作用, 达到与金属基体的良好匹配, 而且能明显起到弥散增强和增韧效果。

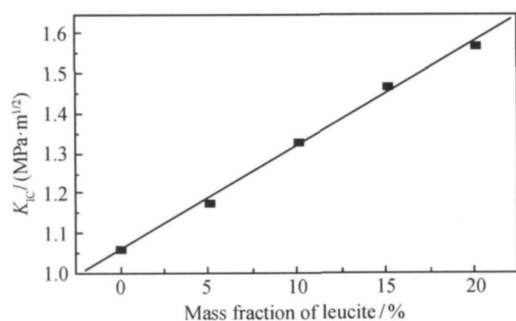


图6 白榴石的添加量对烤瓷材料断裂韧性的影响

Fig.6 Effects of leucite content on fracture toughness

四方相白榴石颗粒均匀地弥散分布在玻璃相基质中, 当烤瓷材料冷却时, 由于玻璃基质与白榴石晶体的热膨胀系数和弹性模量不同, 导致在材料内部产生残余应力。白榴石晶体的热膨胀系数大于烤瓷基体材料, 在第二相白榴石颗粒内部将产生一个等静拉应力, 而在环绕颗粒的玻璃基体中产生一个径向拉应力和切向压应力。当因外力使烤瓷材料出现微裂纹或烤瓷材料中原有的微裂纹扩展, 同时若裂纹在扩展路径前方遇到第二相颗粒时, 裂纹有可能会因为颗粒表面的切向压应力而中止或偏向。裂纹的偏转, 增加裂纹扩展路径, 提高了断裂能, 增加了材料的断裂韧性和强度。加之, 采用的是纳米级白榴石粉体, 粒径小于产生临界裂纹的尺寸, 不会引起微裂纹的产生, 因此可以很好地起到增强和增韧的效果。

### 3 结论

(1) 四方相白榴石晶体可以显著地提高烤瓷材料

的热膨胀系数, 通过调整白榴石的含量可以获得与  $\text{Ni-Cr}$  合金热膨胀系数良好匹配的烤瓷材料。

(2) 作为弥散第二相, 纳米白榴石晶体均匀分散在玻璃基质相中时, 由于膨胀系数的差异而产生的残余应力场对烤瓷材料起到了增强和增韧的效果, 使烤瓷材料获得了良好的力学性能。

(3) 烤瓷材料的显微硬度随白榴石添加量的增大而升高。

### 参考文献

- [1] FISCHER H, MARX R. Improvement of strength parameters of a leucite-reinforced glass ceramic by dual ion exchange[J]. J Dent Res, 2001, 80(1): 336–339.
- [2] KELLY J R, NISHIMURA I, CAMPBELL S D. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives[J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 1996, 75: 18–32.
- [3] HRISTENSEN G J. The use of porcelain-fused-to-metal restorations in current dental practice: a survey[J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 1986, 56: 1–3.
- [4] HACHER C H, WAGNER W C, RAZOOG M E. An investigation of the wear of enamel on porcelain and gold in saliva[J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 1996, 75: 14–17.
- [5] HAUTANIEMI J A, HERH. Effect of crystalline leucite on porcelain bonding on titanium[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(6): 1449–1451.
- [6] ERBE. Chemically derived leucite[P]. United States Patent: 5, 622551, 1997-04-22.
- [7] DENCK W J. Development of dental ceramics: an historical perspective[J]. Dent Clin North Am, 1985, 29(4): 621–645.
- [8] YANG J P, WU J Q. Preparation of high thermal expansion coefficient porcelain fused to metals[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2003, 16(4): 256–260.

收稿日期: 2009-11-05; 修订日期: 2010-03-10

作者简介: 杨金萍(1973—), 女, 博士, 副教授, 主要从事生物陶瓷材料方面研究工作, 联系地址: 河北唐山市新华西道 46 号河北理工大学材料学院(063009), E-mail: imjp\_yang@163.com

(上接第 29 页)

- [18] QIAN L, LI M, ZHOU Z, et al. Comparison of nano-indentation hardness to microhardness[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 195(2–3): 264–271.
- [19] KATO H, TANIGAWA H, MUROGA T, et al. The influence of helium co-implantation on ion-induced hardening of low activation ferritic steel evaluated by micro-indentation technique[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 271–272: 115–119.
- [20] 李芳, 陈业新, 万晓景, 等. 氢对 Ti-60 钛合金显微组织和高温力学性能的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(2): 143–146.

- [21] CHEN C Q, LI S X, LU K. The deformation behaviors of gamma hydrides in titanium under cyclic straining[J]. Acta Materialia, 2003, 51(4): 931–942.

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(205139)

收稿日期: 2009-05-18; 修订日期: 2010-03-15

作者简介: 陈善华(1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事材料结构与性能研究, 联系地址: 成都市成华区二仙桥东三路 1 号成都理工大学材料与化学化工学院(610059), E-mail: chenshanhua@cdut.cn