

牙科 ZTA 陶瓷复合粉体的研究进展*

梁晓峰^{1,2} 杨世源² 尹光福¹

(1. 四川大学材料科学与工程学院 四川 成都 610065)
(2. 西南科技大学材料科学与工程学院 四川 绵阳 621002)

摘 要 增韧补强是现代技术陶瓷研究的重要领域。ZTA 纳米复相陶瓷借助于 ZrO_2 的相变特性能够显著改善陶瓷的韧性。首先从断裂力学的角度分析了影响陶瓷增韧的显微结构因素,在此基础上,介绍了 ZTA 增韧陶瓷复合粉体的几种制备工艺,分析比较了各种工艺的特点,指出了 ZTA 陶瓷粉体制备的发展方向。

关键词 增韧陶瓷 ZTA 复合粉体 牙科材料

中图分类号 R783.1

文献标识码 A

文章编号 1671-532X(2004)01-0050-04

齿科氧化铝生物陶瓷具有色泽自然美观,牙菌斑不易黏附,生物相容性好,机械强度高,临床失败率低等优点,是较理想的牙科冠桥修复材料。但其挠曲强度低,易折裂等弱点又限制了它的应用^[1]。攻克氧化铝陶瓷材料的脆性是其作为结构陶瓷和生物医用硬组织修复材料运用时亟需解决的难题。由于陶瓷材料中不存在通过晶界滑移及位错等吸收能量的机制,为了提高韧性,必须向其中引入某种吸收能量的机制,以吸收陶瓷材料内部裂纹扩展的能量。通过在基质中分散第二相结晶、颗粒、纤维来实现内部补强增韧是目前解决牙科陶瓷质脆易折问题的主要技术之一^[2]。由标准断裂力学理论^[3]可知: $K_{IC} = \sqrt{\frac{E}{1-\nu^2} \cdot \frac{du_s}{dA}}$ 即陶瓷材料的断裂韧性 K_{IC} 同其弹性模量 E ,泊松比 ν 以及断裂表面能有关。由于弹性模量和泊松比是非显微结构敏感参数,所以提高材料的断裂韧性主要依靠增加断裂表面能。对陶瓷材料表面能产生影响的因素主要有:热力学自由表面能、塑性形变、气孔、内应力与裂纹、相变、晶粒尺寸等。从断裂力学的角度,增加自由表面能形成新生表面,减小气孔率,减小晶粒尺寸,适当的应力诱导相变,形成微裂纹等都可能提高材料的断裂韧性。

自从 1975 年 Garvie 等人^[4]提出“陶瓷钢”思

想以来,围绕着 ZrO_2 的相变特性展开的相变增韧陶瓷受到研究人员的关注。将氧化锆弥散在其它陶瓷材料基体中,人们陆续制备了一些高性能的陶瓷材料,氧化锆增韧氧化铝陶瓷(ZTA, Zirconia Toughened Aluminum)被证明具有较好的增韧效果^[5]。ZTA 复合陶瓷系统中,氧化铝是一种高强度的基体,填隙的四方相氧化锆($t-ZrO_2$)提供相变增韧机制。ZTA 陶瓷的增韧机制来自于^[6]基体晶粒的细化、相变韧化、微裂纹增韧、裂纹的转向与分岔。要实现氧化铝陶瓷的增韧效果,必须要求细小的 $t-ZrO_2$ 颗粒弥散在 $\alpha-Al_2O_3$ 基体中。ZTA 陶瓷的性能主要由烧结过程中形成的显微结构所决定,而显微结构又主要由原料的粉体状态所决定^[7],所以有目的的进行粉体制备和粉体性能调控、处理,制备优质的 Al_2O_3/ZrO_2 复合粉体是制备性能优异 ZTA 陶瓷的前提。ZTA 复合粉体的制备工艺有混合法、沉淀法和沉淀包裹法等。但是,超细粉体的团聚问题, ZrO_2 在基体中弥散不均匀等问题一直是工艺控制的难点。近年来,研究人员在原有方法的基础上进行了许多新工艺的改进。本文就近年来国内外文献对 ZTA 陶瓷复合粉体制备方法的研究进展做如下综述。

1 ZTA 复合粉体的制备

* 收稿日期 2004-01-06

作者简介:梁晓峰(1975-)男,山西临猗人,四川大学材料科学与工程学院硕士研究生,研究方向为生物应用材料。
万方数据

1.1 机械混合法

机械混合法是将组成复合粉体的粉末进行混合、球磨,然后再进行烧结。余明清等人^[8]采用工业纯的 Al_2O_3 粉、苏州土、碳酸钠等原料组成 92 Al_2O_3 瓷粉,然后加入 $(1.5\text{Y}, 4\text{Ce})-\text{ZrO}_2$, 用球磨机机械混合,制备出了 92 Al_2O_3 80 wt% $-(1.5\text{Y}, 4\text{Ce})\text{ZrO}_2$ 20 wt% 的复合粉料,在 1550 $^{\circ}\text{C}$ 烧结出的瓷体,抗弯强度,断裂韧性,硬度均得到改善。Giuliano 等人^[9]用事先配制好的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 混合组成 80.5% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.3\%$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.5\%$ $\text{Y}_2\text{O}_3 - 18\%$ $\text{ZrO}_2 - 0.7\%$ SrO 的混合物,在经过球磨混合均匀制成复合粉体,在 200 MPa 压力下压制坯体,1450 $^{\circ}\text{C}$ 烧成 2 h,再在 100 MPa 和 1450 $^{\circ}\text{C}$ 的热等静压条件下烧制 1 h。观察 SEM 可以看出氧化锆晶粒的均匀分散在氧化铝基体中,结构密实。机械混合法直接、简便,但不能保证多相组分的均匀分散。Mangalaraja 等人^[7]考察了用化学纯的 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 的机械混合形成的复合粉体的性能,他们发现,这种复合粉体制备的陶瓷材料因为混合不均匀而出现较高的气孔率,使材料的机械性能下降。

1.2 多相悬浮液混合法

多相悬浮分散混合工艺是通过添加分散剂、调整 pH 值,先分别制备各组元充分分散的单相稳定悬浮液,然后通过找出各相颗粒均能良好分散的混合悬浮条件,将各单相悬浮液混合,再找出共同的絮凝条件可以制备均匀混合的粉体。Heijman 和 Kerkwijk 等人^[10~11]在 ZrCl_4 溶液中加入过量的氨水形成氢氧化锆沉淀物,经过水和乙醇洗涤以后在 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 得到 ZrO_2 粉体。以 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 作为的稳定剂制成稳定的 ZrO_2 粉体悬浮液。再利用稳定剂将商业 Al_2O_3 制备成稳定分散的悬浮液。再分别球磨处理,然后按照一定比例混合,过滤,干燥制备成 85 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15 \text{ wt}\%$ ZrO_2 复合粉体。用该粉体加工的试样在 1450 $^{\circ}\text{C}$ 实现烧结。观察显微结构可知, Al_2O_3 的平均粒径为 0.7 μm , ZrO_2 的平均粒径为 0.3 μm 。但是摸索多相固体共同悬浮、共同絮凝的条件,其工作难度较大。

1.3 溶胶-悬浮液混合法

由于纳米溶胶的悬浮不受液体 pH 值的影响,极大地方便了与其它悬浮液的均匀混合,当两种液体的固相含量均较高时,可搅拌加热或气流

干燥,以获得混合较好的纳米复相陶瓷^[12]。王昕等人^[13]研究了采用溶胶-悬浮混合制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合陶瓷,它们采用微波加热水解氧化铝锆及醇的水溶液,制得单分散纳米水合氧化锆溶胶,调整到 $\text{pH} = 9$,然后与 $\text{pH} = 9$ 的微米级氧化铝水悬浮液混合,经过处理得到了较为理想的复合粉体,用其制成的陶瓷材料,断裂韧性 KIC 达到 $10 \text{ MPa} \cdot \text{M}^{1/2}$,但其烧结温度为 1750 $^{\circ}\text{C}$,依然很高。Kaya 等人^[14]通过向混有 2wt% 25 nm 的 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶种的 $\gamma - \text{AlOOH}$ 溶胶中加入纳米级 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$,将得到的混合物球磨 24 h,然后真空过滤,使混合物处于一种胶团状态。利用挤压成型制备出的试件,在 1450 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h,材料的断裂韧性 KIC 达到 $9.2 \text{ MPa} \cdot \text{M}^{1/2}$,具有良好的机械可加工性能。

1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将金属氧化物或者氢氧化物水解获得浓的溶胶转变为凝胶,再将凝胶干燥进行煅烧制备氧化物的方法。这种方法具有化学均匀性好,纯度高,颗粒尺寸小,比表面积大等特点,适宜于制备均匀混合的纳米粉末。张大海等人^[15]以无机盐硝酸氧锆 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料,将两种先驱体溶液混合,加入 6 次甲基四胺获得溶胶,水浴得凝胶,陈化、干燥后,经过煅烧后得到 50% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\%$ ZrO_2 超细复相陶瓷。Jayaseelan 等人^[16]利用溶胶-凝胶法制备了性能优异的复合粉体。他们运用乙酸溶解氧化铝锆制备出 $(3\text{Y}, 12\text{Ce})\text{ZrO}_2$ 的溶胶先驱体,再与适量的 Al_2O_3 先驱体进行混合,用乙醇洗涤后干燥,在 950 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧,得到了平均粒径为 4.8 nm,比表面积为 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ 的复合粉体。复合粉体制备的试件在 1580 $^{\circ}\text{C}$ 烧成 3 h 后,密度达到理论密度的 99%, ZrO_2 晶粒大多分布与 Al_2O_3 晶粒之间,形成间晶型微观结构。

1.5 其它沉淀工艺

刘晓林等人^[17]采用表面诱导沉淀技术,使得 Al_2O_3 颗粒与 ZrO_2 先驱体的表面电荷出现相反符号,借助颗粒间的静电引力,使 ZrO_2 先驱体与充分分散的 Al_2O_3 颗粒包裹结合,获得 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 的前驱沉淀物。经此法合成的 Al_2O_3 颗粒表面均匀地结合着纳米级粒径的 ZrO_2 颗粒,该粉体经 24 h 球磨及超声处理后也未发生 ZrO_2 颗粒脱落现

象表明二者结合紧密。柴风等人^[18~21]采用包裹共沉淀法与湿法球磨相结合的方法合成了分散效果、料浆流动性良好,适于操作的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合粉体,通过进一步的研究,发现该粉体晶相组成为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $m\text{-ZrO}_2$, 颗粒分布范围为 $0.05 \sim 3.0 \mu\text{m}$, 颗粒的形貌比较规则,纵横比为 1.2,他们还发现,添加粒度分布范围在 $0.02 \sim 3.5 \mu\text{m}$ 之间的超细 ZrO_2 颗粒的复合材料增韧效果显著;当氧化锆含量在 25% 以下时,基体的三点弯曲强度和断裂韧性随氧化锆添加量的增加而显著增强。何帅^[22]等人运用沉淀包裹法、共沉淀法研究了氧化锆增韧氧化铝陶瓷复合粉体,并且比较了沉淀包裹法中正滴定、反滴定和水解沉淀工艺的效果,他们认为反滴定比其它两种工艺更能达到氧化锆和氧化铝微粒尺寸、分散性均较理想的效果。

1.6 水热合成法

水热合成法是指在一个密闭的压力容器内,用水溶液作反应介质,通过对反应容器加热,使得在通常条件下难溶或不溶的物质溶解并重结晶。用水热法制备纳米晶体有许多优点^[23],如产物直

接为晶态,无需烧结晶化,可以减少在烧结过程中难以避免的团聚,粒度均匀,形态比较规则;改变水热反应条件可得到具有不同晶体结构和结晶形态的产物。严泉才^[24]通过对 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 的混合物和氨水反应的沉淀混合物在 200°C 2 MPa 下热处理 2 h 后,经过相关处理得到了均匀分散且烧结性能较好的复合粉体。

2 结束语

液相沉淀法制备 ZTA 陶瓷材料复合粉体可以实现纳米级 $t\text{-ZrO}_2$ 与氧化铝基质粉体的紧密结合,是制备特种陶瓷粉体的有效方法。但在粉体热处理过程中,尤其是大规模制备时常会有团聚体形成,团聚体会严重影响陶瓷制品的机械性能。今后,解决如何分散团聚体,使纳米第二相粒子在基体中均匀分布,仍然是 ZTA 复相陶瓷制备中的关键技术,同时也应该从粉体的热处理技术及制品烧成工艺等角度开展相关研究。氧化铝陶瓷韧性的增强无疑会改善其作为口腔材料的机械加工性能和使用可靠性。

参考文献:

- [1] 赵克,杨世源,巢永烈,等.牙科纳米氧化铝陶瓷粉体的制备[J].华西口腔医学杂志,2002,20(1):58-61.
- [2] 熊芳,于海洋.牙科陶瓷材料的增韧技术和测试方法[J].国外医学口腔医学分册,2003,30(1):39-40.
- [3] 龚江宏.陶瓷材料断裂力学[M].北京:清华大学出版社,2001.
- [4] Garvie RC, Hannink RHJ, Pascoe RT[J]. Nature, 1975, 258:703.
- [5] Evans AG. Perspective on the development of high-toughness ceramics[J]. American ceramic society, 1990, 73:187.
- [6] 尹衍升,张景德.氧化铝陶瓷及其复合材料[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [7] Mangalaraja R V, Chandrasekhar B K, Manohar P. Effect of ceria on the physical, mechanical and thermal properties of yttria stabilized zirconia toughened alumina[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A343:71-75.
- [8] 余明清,范仕刚. (Y,Ce)- ZrO_2 增韧 92 Al_2O_3 陶瓷的研究[J].硅酸盐通报,2002(4):31-35.
- [9] Giuliano Gregori, Wolfgang Burger, Valter Sergio. Piezo-spectroscopic analysis of the residual stresses in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation[J]. Materials Science and Engineering, 1999, A271:401-406.
- [10] Heijman M J G W, Benes N E, Elshof J E ten, Verweij H. Quantitative analysis of the microstructural homogeneity of zirconia-toughened alumina composites[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37:141-149.
- [11] Kerkwijk B, Winnubst L, Mulder E L, Verweij H. Processing of homogeneous zirconia-toughened alumina ceramics with high dry-sliding wear resistance[J]. American Ceramic Society, 1999, 82:2087.
- [12] 单妍,王昕,尹衍升,等.ZTA 纳米复相陶瓷的研究[J].硅酸盐通报,2002(2):43-46.
- [13] 王昕,尹衍升.溶胶-悬浮混合液制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纳米复合陶瓷[J].化工学报,1999,50(3):362-366.
- [14] Kaya C, Butler E G. Zirconia-toughened alumina ceramics of helical spring shape with improved properties from extruded sol-derived pastes[J]. Scripta Material, 2003, 48:359-364.
- [15] 张大海,杨辉,余瑞莲,等.无机盐先驱体溶胶-凝胶法制备 50% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50%ZrO}_2$ 细晶复相陶瓷[J].硅酸盐学报,

- 1997, 25(5): 594 – 596.
- [16] Doni Jayaseelan D , Amutha Rani D , Tadahihiro Nishijawa , et al. Powder characteristics , sintering behavior and microstructure of sol – gel derived ZTA composites [J]. Journal of the European ceramic society 2000 , 20 : 287 – 275.
- [17] 刘晓林 , 黄勇 , 袁蓉 . 表面诱导沉淀法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 纳米复合粉体 [J]. 无机材料学报 , 2000 , 15(6) : 1089 – 1092.
- [18] 柴枫 , 徐凌 , 廖运茂 , 等 . 氧化锆增韧的纳米复合渗透陶瓷粉体的合成研究 [J]. 临床口腔医学杂志 , 2002 , 18(4) : 260 – 262.
- [19] 柴枫 , 徐凌 , 廖运茂 , 等 . 不同氧化锆含量对氧化锆增韧的纳米复合陶瓷基本性能的影响 [J]. 口腔医学研究杂志 , 2002 , 18(3) : 158 – 162.
- [20] 柴枫 , 徐凌 , 廖运茂 , 等 . 氧化锆增韧纳米复合陶瓷粉体粒度与基体强度的关系 [J]. 中华口腔医学杂志 , 2003 , 38(4) : 300 – 302.
- [21] 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(6) : 518 – 521.
- [22] 何帅 , 陈吉华 . 氧化锆陶瓷口腔修复材料复合粉体的研制 [J]. 中国美容医学 , 2001 , 10(2) : 92 – 94.
- [23] Cheng H M , Ma J M , Zhao Z G . Hydrothermal synthesis of nanosized SnO_2 [J]. Chem Mater , 1995 , 7(4) : 663 – 664.
- [24] 严泉才 . 陶瓷粉体的水热合成及其烧结特性 [J]. 现代技术陶瓷 , 1994 (4) : 12 – 16.

Progress of the Study on ZTA Dentistry Ceramic Composites Powders

LIANG Xiao-feng^{1,2} , YANG Shi-yuan² , YIN Guang-fu¹

(1. School of Materials Science. and Engineering , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)
(2. School of Materials Science. and Engineering , Southwest University. of Sci. and Tech. , Sichuan Mianyang 621002 , China)

Abstract : The improvement on toughness and strength is a key field in ceramics of high technology . Based on the transformation toughening , Zirconia Toughened Aluminum(ZTA) has been widely studied as a new type of toughened ceramic . The aim of this investigation was to review the recent literatures on its mechanisms and preparation methods of the composites powders . Fracture mechanics and micro-structure have also been analyzed .

Keywords : Toughened ceramic ; ZTA Composites Powders ; Dentistry materials