

快速烧结和低温老化对高透氧化锆半透性的影响

李燕^{1,2,3} 钟梦怡^{1,2,3} 杨瑛^{1,2,3}

1. 南昌大学附属口腔医院, 南昌 330006; 2. 江西省口腔生物医学重点实验室, 南昌 330006;
3. 江西省口腔疾病临床医学研究中心, 南昌 330006

[摘要] 目的 评估快速烧结和低温老化对高透氧化锆半透性的影响。方法 利用常规烧结和快速烧结分别烧结高强氧化锆 ST 和高透氧化锆 TT, 分别进行 0、5 和 20 h 的低温老化处理后, 采用 Shade Eye NCC 电脑比色仪在标准黑白背景下测量色彩学特征参数 (L*、a*、b* 值), 使用半透明参数 (TP) 评估材料半透明性。结果 快速烧结会降低 ST 的 TP 值, 会升高 TT 的 TP 值。低温老化对 TT 的 TP 值没有影响; 常规烧结的 ST 的 TP 值随着老化时间的延长降低, 快速烧结组没有显著变化。结论 快速烧结会降低高强氧化锆的半透性, 改善高透氧化锆的半透性。低温老化对高透氧化锆的半透性没有影响。就半透性而言, 建议用快速烧结的方式烧结高透氧化锆。

[关键词] 高透氧化锆; 快速烧结; 低温老化; 半透明性

[中图分类号] R783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.7518/hxkq.2024.2023249



本文链接 开放科学标识码

Effect of speed sintering and aging on the translucency of high-translucent zirconia

Li Yan^{1,2,3}, Zhong Mengyi^{1,2,3}, Yang Ying^{1,2,3}

1. The Affiliated Stomatological Hospital, Jiangxi Medical College, Nanchang University, Nanchang 330006, China;
2. Jiangxi Province Key Laboratory of Oral Biomedicine, Nanchang 330006, China; 3. Jiangxi Province Clinical Research Center for Oral Disease, Nanchang 330006, China

Correspondence: Yang Ying, E-mail: yangying27@tom.com

[Abstract] **Objective** This work aimed to evaluate the effect of speed sintering and low-temperature degradation on the translucency of high-translucent zirconia. **Methods** The ST and TT specimens were randomly divided into two groups depending on the sintering process: conventional sintering and speed sintering. The sintered specimens were divided into three subgroups according to the aging time: aged for 0, 5, and 20 h. Chromatic parameters (L*, a*, and b* values) were measured by Shade Eye NCC computer colorimeter in a dark environment under black and white background, and the translucency parameter (TP) was used to evaluate the translucency of zirconia. **Results** Speed sintering may decrease the TP of ST and increase the TP of TT. As for the effect of low-temperature degradation on the translucency of zirconia, the TP of ST decreased with the extension of aging time, and no significant difference was found in rapid sintering ST. Although the TP of TT decreased, no statistical difference was observed. **Conclusion** Speed sintering may decrease the translucency of high-strength zirconia and increase the translucency of high-translucent zirconia. Low-temperature degradation had no effect on the translucency of high-translucent zirconia. Speed sintering can be recommended for high-translucent zirconia in terms of translucency.

[Key words] high-translucent zirconia; speed sintering; low-temperature degradation; translucency

氧化锆具有优异的机械性能和良好的生物相

容性, 但难以达到与天然牙媲美的美学特征。高透氧化锆、超透氧化锆的推出满足了美学区全锆冠修复的需求, 但氧化锆长时间的烧结限制其在椅旁一次性修复中的使用。而氧化锆在口内发生的低温老化也是一直以来备受关注的问题。因此

[收稿日期] 2023-08-09; **[修回日期]** 2023-12-07

[作者简介] 李燕, 医师, 硕士, E-mail: 1150185328@qq.com

[通信作者] 杨瑛, 主任医师, 学士, E-mail: yangying27@tom.com

本研究的目的是以高强氧化锆为对照组,研究快速烧结和低温老化对高透氧化锆半透性的影响。

1 材料和方法

1.1 实验材料和仪器

A2色高强氧化锆 ST-ML ($ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3>97.7%$, $Y_2O_3: 4\%~5\%$;下文简写成ST)和A2色高透氧化锆 TT-ML ($ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3>96.5%$, $Y_2O_3: 5.8\%~9.7%$;下文简写成TT)(深圳爱尔创科技股份有限公司), Shade Eye NCC比色仪 (SHOFU公司, 日本), X-MILL 500五轴联动雕铣机 (深圳市翔通光电技术有限公司), Up Fire C1 烧结炉 (深圳爱尔创科技股份有限公司), 数显千分尺 (HOLEX公司, 德国), VGT-1200超声震荡机 (广东固特超声股份有限公司), Regulus 8100冷场发射扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) (日立公司, 日本), JFL-1600喷金仪 (日本电子

公司, 日本)。

1.2 试件制作

选取A2色高强氧化锆ST和高透氧化锆TT, 利用CAD/CAM技术根据20%的烧结比例切割成边长10 mm、厚度1.5 mm的方片状, 各60个, 共120个试件。

1.3 试件烧结和分组

将切割好的ST、TT分别随机分成两组进行常规烧结和快速烧结, ST常规烧结的烧结温度为1530℃, 保温2 h, TT常规烧结的烧结温度为1480℃, 保温2 h; ST快速烧结的烧结温度为1550℃, 保温10 min, TT快速烧结的烧结温度是1500℃, 保温10 min。烧结曲线见图1。所有的烧结都使用Up Fire C1烧结炉完成, 烧结后的锆块为平整光滑的方片状, 将不符合厚度的试件摒弃, 重新制作, 使得所有试件的最终厚度为(1.5±0.02) mm。然后将氧化锆试件使用超声震荡机置于蒸馏水中震荡10 min, 自然干燥24 h。

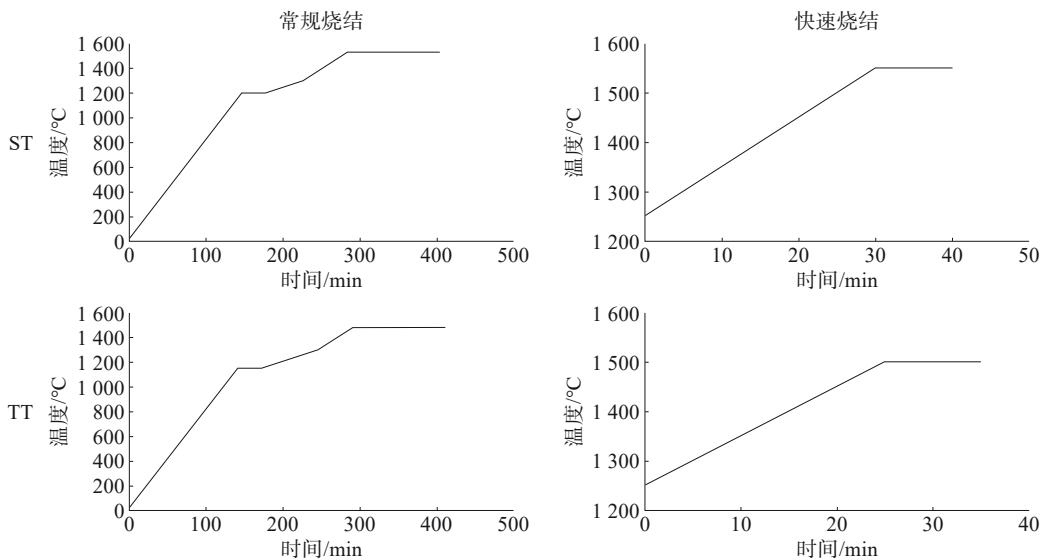


图 1 ST和TT的常规烧结和快速烧结程序

Fig 1 The sintering procedure of conventional sintering and speed sintering of ST and TT

1.4 试件低温老化

将烧结好的试件再随机分成3个亚组, 每组10个, 置于高压加速寿命箱内在134℃、0.2 MPa的条件下分别进行0、5、20 h的模拟低温老化。

1.5 半透性测量

在暗室环境下采用电脑比色仪 Shdae Eye NCC (SHOFU公司, 日本) 测量色彩学特征参数 (L^* 、 a^* 、 b^* 值), 每一试件重复测量3次, 根据公式计算半透明参数 (translucency parameter, TP), $TP = \sqrt{(L^*_B - L^*_W)^2 + (a^*_B - a^*_W)^2 + (b^*_B - b^*_W)^2}$, L^*_B 、

L^*_W : 黑白背景下的明度; a^*_B 、 a^*_W : 黑白背景下的红绿两色相级, b^*_B 、 b^*_W : 黑白背景下黄蓝亮色相级。

1.6 SEM观察

分别从各组随机选取一个试件, 喷金仪喷金后, 使用SEM (×50 000) 观察表面形貌。

1.7 统计分析

所有数据采用SPSS 25.0进行统计分析, 用均值±标准差描述计量资料。用Shapiro-Wilk检验数据正态性, 用Levene方差齐性检验判断等方差性。如果数据满足正态性及方差齐性则采用双因素方

差分析烧结方式和低温老化对高透氧化锆半透性的影响，结果显示差异具有统计学意义时，最后采用 Bonferroni 进行两两比较分别分析烧结方式和低温老化对高透氧化锆半透性的影响；若不满足正态分布、方差齐性，则采用非参数检验进行统计分析。所有统计分析均为双侧检验，检验水准 $\alpha=0.05$ ，以 $P<0.05$ 作为显著性差异标记。

2 结果

对于 ST 而言，烧结方式对 TP 值产生显著影响，快速烧结后 TP 值显著降低。低温老化对常规烧结 ST 的 TP 值具有显著影响，随着老化时间的延长，TP 值显著下降，但快速烧结的 ST 随着老化时间的延长 TP 值无显著变化（表1）。对于 TT 而言，快速烧结后的 TP 值高于常规烧结，但无论烧结方式如何，低温老化对 TT 的 TP 值无影响（表2）。

各组的 SEM 结果见图2。ST 快速烧结的晶粒尺寸明显小于常规烧结，TT 快速烧结和常规烧结

的晶粒尺寸未见明显差异。低温老化后所有组均出现微裂纹和晶粒喷出现象，并随着老化时间的延长而逐渐增加。老化 20 h 后，表面出现明显的晶粒喷出和微裂纹，尤其是常规烧结的 ST 更明显。

表 1 ST 的 TP 值以及统计学意义

Tab 1 TP value of ST and its statistical significance

实验处理	0 h	5 h	20 h	P 值
常规烧结	9.12±0.45 ^{aA}	8.53±0.39 ^{aB}	7.93±0.23 ^{aC}	0.000
快速烧结	7.27±0.34 ^{bA}	7.20±0.31 ^{bA}	7.25±0.24 ^{bA}	0.100
P 值	0.000	0.000	0.000	

注：不同小写上标字母的每列值差异有统计学意义；不同大写上标字母的每行值差异有统计学意义。

表 2 TT 的 TP 值以及统计学意义

Tab 2 TP value of TT and its statistical significance

实验处理	0 h	5 h	20 h	P 值
常规烧结	9.13±0.32 ^{aA}	9.47±0.43 ^{aA}	9.36±0.31 ^{aA}	0.469
快速烧结	10.05±0.31 ^{bA}	9.60±0.61 ^{aA}	9.70±0.35 ^{aA}	0.267
P 值	0.000	0.491	0.061	

注：不同小写上标字母的每列值差异有统计学意义；不同大写上标字母的每行值差异有统计学意义。

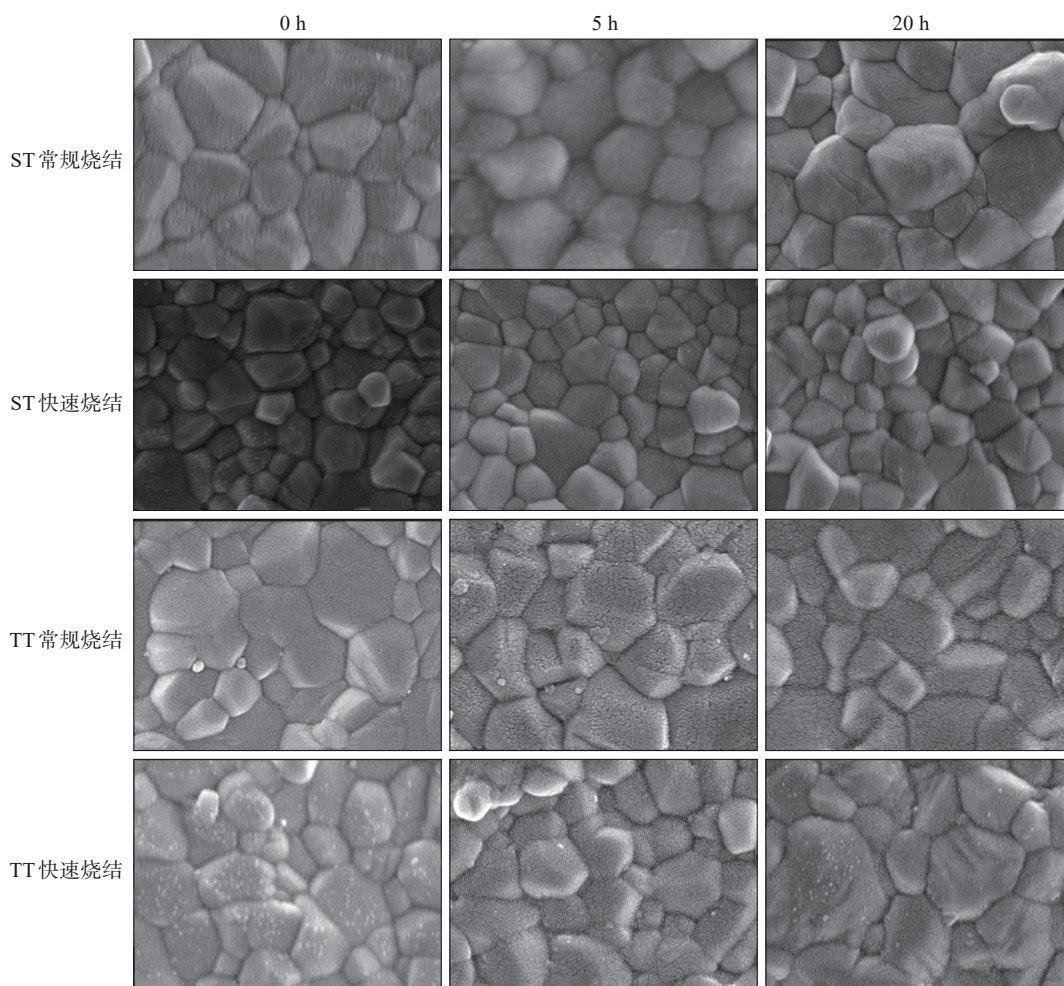


图 2 各组的 SEM 表面形貌 SEM × 50 000

Fig 2 SEM surface morphology of each group SEM × 50 000

3 讨论

本研究使用的ST、TT分别为第二代及第三代氧化锆。第二代氧化锆又称高强氧化锆,通过降低氧化铝的浓度($<0.05\%$)并在比第一代氧化锆更高的温度下烧结而成,其半透性有所提高,机械性能良好,弯曲强度可达到 $900\sim 1\ 300\text{ MPa}$,可用于美学要求不高的后牙区全锆冠的修复。高透氧化锆增加了稳定剂氧化钇的含量,提高了最终烧结后氧化锆中立方相的含量,具有四方相氧化锆晶体和立方相氧化锆晶体组成的双晶相微观结构^[1],进一步提高了氧化锆的半透性,可用于前牙全锆冠的修复。因此,了解牙科用氧化锆的半透性是很重要的。TP是基于CIE比色法,定义为材料在特定厚度下的色差,其中色差是材料与理想黑色和白色背景进行光学接触时的色差^[2]。由于TP的性质与人眼对半透性的视觉解释直接相关^[3],因此本研究选择了TP进行比较。完全透明材料的TP值为100,而完全不透明材料的TP值为0^[3]。

本实验中快速烧结会对ST、TT两种氧化锆产生不同影响。快速烧结后ST的TP值显著下降。这个结果与Lawson等^[4]的研究类似。研究^[5]表明,随着烧结时间的缩短,晶粒尺寸减小。晶粒尺寸减小会导致单位面积上产生更多的晶界。理论上,晶粒尺寸越小,密度和纯度越高的氧化锆的半透性越好^[6]。然而,在结晶处经常发现缺陷、气孔和氧化铝,这些因素会导致半透性降低,这可以归因于晶界和四方相氧化锆之间折射率的差异^[7]。研究氧化锆半透性与微观结构的关系发现,晶粒尺寸与半透性无显著相关性^[8]。有学者^[9]提出,延长烧结时间和提高温度可以增加晶粒尺寸,消除晶界,以防止缺陷、气孔和其他缺陷。因此,尽量减少晶界数目对提高半透性更为实际有效。

对于TT来说,未进行老化时快速烧结组的TP值显著高于常规烧结组,这与Hafezeqoran等^[10]的研究结果一致。本研究中TT快速烧结后的半透性较常规烧结好,可能与其快速烧结的温度较常规烧结更高有关。这一结果可能是因为提高烧结温度降低了高透氧化锆的孔隙率,增加了密度,形成更致密的氧化锆晶体结构,从而产生了更少的光散射和更多的光透射^[11]。半透性的提高与小于入射光波长的晶粒尺寸有关,这防止了导致氧化锆中光散射的双折射现象^[10]。然而当晶粒尺寸大于入射光波长时,光散射与晶粒尺寸呈反比^[10]。因

此增大晶粒尺寸或减小晶粒尺寸都可获得更透明的氧化锆。由于散射效应,表面粗糙度也会影响半透性。Hafezeqoran等^[10]研究烧结速度对整体式氧化锆半透性及表面性能的影响发现,快速烧结组TP值较高的同时传统烧结组的粗糙度明显高于快速烧结组。本实验中尚缺乏关于氧化锆的表面性能的研究。

随着老化时间的延长,ST半透性降低可能与老化过程中氧化锆中的四方相转变成单斜相有关。由于老化引起的单斜相含量增加导致微裂纹的形成和表面孔隙率的增加,进而增加了表面粗糙度、光散射和反射^[12]。老化后氧化锆中存在两个相时,光散射可能会增加^[12]。单斜相和四方相具有不同的光学性质,从而影响半透性。但是快速烧结组的ST在老化后,TP值虽然降低了但是无统计学意义。这可能与快速烧结后试件的抗低温老化能力更强有关^[7]。研究^[13]发现随着烧结温度的升高,氧化锆晶粒尺寸增大,氧化锆的晶粒尺寸越大,越容易受到低温老化的影响。本研究结果与之前的研究^[7]结果一致,在研究的各种氧化锆产品和烧结方案中,常规烧结的氧化锆具有较大的晶粒尺寸,易于低温老化,而快速烧结的氧化锆晶粒尺寸较小,不易进行低温老化。无论何种烧结方式,低温老化对TT的TP值没有显著影响,这可能是由于高透氧化锆本身具有良好的抗低温老化^[14]。这与之前的研究结果一致,即研究低温老化对整体式多层氧化锆硬度、颜色和半透性的影响发现低温老化不影响整体式多层氧化锆的半透性和硬度^[15]。究其原因因为TT中含有立方相,立方相为稳定相,且TT中的残余四方相氧化锆晶体中 Y_2O_3 的含量较高^[16], Y_2O_3 含量可以作为预测其抗低温老化能力的因素之一。

在本研究表面形貌分析中,所有试件在老化后都出现了轻微的表面隆起、微裂纹和晶粒推挤现象,认为这是由于老化过程中表面成分锆和钇含量降低导致的颗粒减少造成的^[17]。高透氧化锆TT快速烧结后的晶粒尺寸与常规烧结未见明显差异,这与Jansen等^[18]的研究结果类似。本研究中高强氧化锆ST快速烧结后的晶粒尺寸比常规烧结小,这与Liu等^[7]的研究一致,烧结时间在很大程度上影响晶粒尺寸,烧结温度对晶粒尺寸的影响小于烧结时间对晶粒尺寸的影响。提高烧结温度或延长烧结保温时间均可使晶粒尺寸增大,这可能是由于原子引力作用下原子间的分散能力加快,从而使多晶粒边缘的微孔及其分布变缓^[19]。但是

Attachoo 等^[19]研究发现与提高烧结温度相比, 延长烧结时间对氧化锆晶粒扩大的影响较小。

综上, 快速烧结会降低高强氧化锆的半透性, 但是可以改善高透氧化锆的半透性。无论何种烧结方式, 低温老化对高透氧化锆的半透性没有影响。所以就半透性而言, 可以选用快速烧结的方式烧结高透氧化锆。

利益冲突声明: 作者声明本文无利益冲突。

[参考文献]

- [1] 万乾炳. 口腔氧化锆修复材料分代之我见[J]. 国际口腔医学杂志, 2021, 48(2): 125-128.
Wan QB. My opinion on the generations of dental zirconia materials[J]. *Int J Stomatol*, 2021, 48(2): 125-128.
- [2] Johnston WM, Ma T, Kienle BH. Translucency parameter of colorants for maxillofacial prostheses[J]. *Int J Prosthodont*, 1995, 8(1): 79-86.
- [3] Kurtulmus-Yilmaz S, Ulusoy M. Comparison of the translucency of shaded zirconia all-ceramic systems[J]. *J Adv Prosthodont*, 2014, 6(5): 415-422.
- [4] Lawson NC, Maharishi A. Strength and translucency of zirconia after high-speed sintering[J]. *J Esthet Restor Dent*, 2020, 32(2): 219-225.
- [5] Juntavee N, Attashu S. Effect of different sintering process on flexural strength of translucency monolithic zirconia[J]. *J Clin Exp Dent*, 2018, 10(8): e821-e830.
- [6] Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent[J]. *Dent Mater*, 2014, 30(10): 1195-1203.
- [7] Liu H, Inokoshi M, Nozaki K, et al. Influence of high-speed sintering protocols on translucency, mechanical properties, microstructure, crystallography, and low-temperature degradation of highly translucent zirconia[J]. *Dent Mater*, 2022, 38(2): 451-468.
- [8] Čokić SM, Córdor M, Vleugels J, et al. Mechanical properties-translucency-microstructure relationships in commercial monolayer and multilayer monolithic zirconia ceramics[J]. *Dent Mater*, 2022, 38(5): 797-810.
- [9] Ersoy NM, Aydoğdu HM, Değirmenci BÜ, et al. The effects of sintering temperature and duration on the flexural strength and grain size of zirconia[J]. *Acta Biomater Odontol Scand*, 2015, 1(2/4): 43-50.
- [10] Hafezeqoran A, Sabanik P, Koodaryan R, et al. Effect of sintering speed, aging processes, and different surface treatments on the optical and surface properties of monolithic zirconia restorations[J]. *J Prosthet Dent*, 2023, 130(6): 917-926.
- [11] Zhang CY, Agingu C, Tsoi JKH, et al. Effects of aging on the color and translucency of monolithic translucent Y-TZP ceramics: a systematic review and meta-analysis of *in vitro* studies[J]. *Biomed Res Int*, 2021, 2021: 8875023.
- [12] Fathy SM, El-Fallal AA, El-Negoly SA, et al. Translucency of monolithic and core zirconia after hydrothermal aging[J]. *Acta Biomater Odontol Scand*, 2015, 1(2/4): 86-92.
- [13] Inokoshi M, Zhang F, De Munck J, et al. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia[J]. *Dent Mater*, 2014, 30(6): 669-678.
- [14] Kohorst P, Borchers L, Stempel J, et al. Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications[J]. *Acta Biomater*, 2012, 8(3): 1213-1220.
- [15] Park MG. Effect of low-temperature degradation treatment on hardness, color, and translucency of single layers of multilayered zirconia[J]. *J Prosthet Dent*, 2023. doi: 10.1016/j.prosdent.2023.01.023.
- [16] Zhang F, Inokoshi M, Batuk M, et al. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations[J]. *Dent Mater*, 2016, 32(12): e327-e337.
- [17] Choi YS, Kang KH, Att W. Effect of aging process on some properties of conventional and multilayered translucent zirconia for monolithic restorations[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(2): 1854-1868.
- [18] Jansen JU, Lümekemann N, Letz I, et al. Impact of high-speed sintering on translucency, phase content, grain sizes, and flexural strength of 3Y-TZP and 4Y-TZP zirconia materials[J]. *J Prosthet Dent*, 2019, 122(4): 396-403.
- [19] Attachoo S, Juntavee N. Role of sintered temperature and sintering time on spectral translucence of nano-crystal monolithic zirconia[J]. *J Clin Exp Dent*, 2019, 11(2): e146-e153.

(本文编辑 杜冰)