译文

牙科学中的氧化锆：第一部分 发现即将面世的生物陶瓷的特性

Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering the Nature of an Upcoming Bioceramic

Thaleia Vagkopoulou; Spiridon Oumvertos Koutayas; Petros Koidis; Jörg Rudolf Strub

原载 Eur J Esthet Dent 2009; 4: 130-151(英文)

高 雅 译 邵龙泉 审

摘 要

氧化锆陶瓷材料可以作为生物医学领域传统材料的替代品。从20世纪90年代末，部分稳定的氧化锆因具有较高的强度和优越的抗断裂强度，开始在牙科领域推广使用，而这都得益于它固有的增韧机制。此外，氧化锆生物陶瓷还具有较高的生物相容性、较低的放射性和较好的光学性能。计算机辅助设计和制作技术也使氧化锆在牙科得到普遍认可。然而一些加工程序，例如细晶粒亚稳态氧化锆微观结构的研磨、抛光、喷砂、热处理以及饰瓷等工序可能会影响它的长期稳定性，并可通过影响其时效敏感性进而影响到材料的成功。

本篇综述的目的是讨论氧化锆作为一种生物材料的发展过程，探讨材料的物理、化学、生物及光学特性；描述其增韧的步骤、时效性、制作流程及内核与饰瓷的界面效应。

专家点评

邵龙泉教授点评：这篇综述较为全面地介绍了氧化锆的研究发展现状。这种生物陶瓷具有完美的材料性能，推动了口腔无金属化的快速发展。然而，氧化锆的低温时效性仍是困扰牙科医师的一大难题。此外，氧化锆自身颜色与天然牙色不同，需要对支架进行饰面处理，以达到完美的外观。而饰面瓷与核瓷界面的断裂也是导致临床修复失败的重要原因，如何提高饰面瓷与核瓷的结合还有待于深入研究。最近的实验研究显示一些以氧化锆为基础的生物陶瓷材料具有优越的强度和生物相容性，然而其在体内试验和临床使用中的情况还需要得到进一步证实。随着材料学的不断发展，氧化锆陶瓷将会在口腔医学领域获得更为广泛地应用。

引言

石器时代和青铜器时代是以那个历史时期处于统治地位的材料来命名的，所以，伴随着各种各样陶瓷材料在工业和生物医学领域的应用不断增加，现在这个时期亦可称为“陶瓷时代”。

用于临床医学和牙科学的陶瓷材料被称为生物陶瓷。在过去的十年间，氧化锆技术的发展推动了牙科无金属化的快速发展，这就为牙科学提供了一种具有高度生物相容性、卓越美学特性以及优越力学

译者 南方医科大学口腔医学院
广州市广州大道北1838号 510515

性能的陶瓷材料。随着氧化锆化学和晶体学的发展，我们获知了大量的知识，工程陶瓷的制品有希望被引入到牙科应用当中。

以往应用于金属的技术现今被考虑应用于不同的陶瓷系统。晶相转变、合金化、淬火还有退火技术目前被应用于一系列氧化锆陶瓷系统。断裂韧性、延展性、抗冲击性能的显著提高缩小了陶瓷与金属在物理特性方面的差距。此外，近期无氧陶瓷和增韧陶瓷（如氮化物陶瓷）的发展，以及牙科工业（如CAD/CAM系统）的大量投入也给陶瓷材料在牙科的临床应用带来了光明的前景。从工艺学角度看，氧化锆表现出卓越的短期性能，然而，尚没有长期资料证实氧化锆是否可以在口内长期存在，因此氧化锆的应用前景仍不确定。

本篇综述的目的在于揭示氧化锆作为一种生物陶瓷材料的演化和发展现状。本文还将特别介绍氧化锆的物理、化学和光学特性；不同晶相和增韧过程的材料化学；有关生物相容性的组织反应以及加工工艺中的时效性和表面影响。

发展历史

锆矿是数十年前发现的，包括黄锆英石、红锆石、红锆英石。金属锆（Zr）这个词来源于阿拉伯语zargon（金色），最初源自两个波斯单词zar（金）和gun（颜色）。该金属的氧化物二氧化锆是由德国化学家Martin Heinrich Klaproth于1789年发现，并由瑞典化学家Jöns Jakob Berzelius于1824年首次分离出来。

现在二氧化锆普遍应用于工业领域，主要的用途详见表1。将二氧化锆作为一种生物材料进行研究和发展始于20世纪60年代，Helmer和Driskell发表了第一篇关于氧化锆的生物医学应用文章，从那时起，在Garvie和Nicholson的基础上，研究工作转向了氧化钇部分稳定氧化锆陶瓷（Y-PSZ）和四方相钇稳定氧化锆多晶体（Y-TZP）。这两种材料都具有高度的生物相容性和改良的断裂韧性，通常来讲，用于外科（种植体）的现代氧化锆生物材料和制品的生产，需要遵循国际标准组织（ISO）13556的要求。氧化锆陶瓷在当代医学中虽有不同的应用，但应用最广泛的就是Y-TZP球进行全髋关节的替换（THR）和成型（THA），最早由Christel介绍。此外，随着CAD/CAM系统的不断发展，氧化锆在牙科的应用也变得越来越广泛（例如高强度支架、根管内桩、种植体、托槽等）（表2）。

定义

锆：zirconium，音标[zə:'kəuniəm]，元素符号Zr，过渡金属元素，原子序数40，原子量91.22，有光泽，耐腐蚀性强。晶体态的纯锆白色，具有延展性，无定形的纯锆则为蓝黑色的粉末。锆的密度为6.49g/cm^3，熔点2 128K（1 855℃或3 371℉），沸点4 682K（4 409℃或7 968℉）。在地壳元素含量排名中，锆占第18位。然而，这种特殊元素在自然环境中不能以纯态存在，而是与硅氧化物结合形式存在（$ZrO_2 \cdot SiO_2$），或是以氧化物形式单独存在（ZrO_2）。

二氧化锆（ZrO_2），即氧化锆，是锆的白色晶体

表1 Y-TZP

二氧化锆在工业上的应用和代表	
管材和线材轧辊	热的绝缘体
泵和阀门零件	金属热加工压模
精密夹具	钢丝导纱器
印花、绘图和压模	燃料电池膜
精密连结产品	光纤部件
导丝	精密球阀球和球阀座
切削工具	研磨和分散介质
井下隔离阀和阀座	粉末压实模具
氧气传感器	船用泵机械密封和泵轴向导
金属辊轧成型和向导	高密度球磨和砾磨介质
在氧化环境下超过2000℃的电热炉加热器	高温感应炉感应器

表2 Y-TZP

医学应用	牙科应用
外科工具	复合材料
血液处理	冠外附着体
仪表设备	全冠和部分冠
外科种植体	固定局部义齿
整形外科（TZP球）	饰面
	桩核
	基层套筒冠
	正畸托槽
	种植体基桩
	种植体

图1 a.斜锆石矿（ZrO_2）；b.锆英石矿（$ZrSiO_4$）

氧化物。纯二氧化锆在自然环境中并不存在，然而在斜锆石和锆英石（$ZrSiO_4$）中可以找到（图1）。在常温下，它呈密集六方晶系，并形成一定数量的锆酸盐（ZrO_3^{2-}）和锆盐（ZrO^{2+}）化合物。二氧化锆为白色粉末，同时具有酸和碱的性质。按晶体排列的方式可分为三种晶相：①立方相（C）直棱柱排列成正方形；②四方晶相（T）：直棱柱排列成矩形；③单斜晶相（M），变形的棱柱构成平行六面体（图2）。立方相在2 370℃以上时呈稳态，并具有中等的机械性能；四方晶相则在1 170℃～2 370℃之间保持稳定，陶瓷的机械性能有所增加；单斜晶相在室温至1 170℃之间处于稳定状态，机械性能有所下降，这可能与陶瓷微粒的结合度和密度下降有关。

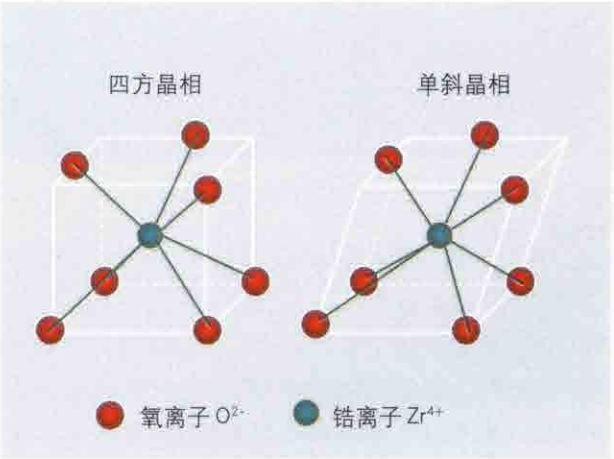


图2 氧化锆的四方晶相（左）和单斜晶相（右）

稳定态氧化锆是一种氧化锆多晶体的混合物，因为在立方晶相氧化物（稳定剂）形成还不足时，立方相和亚稳态的四方晶相二氧化锆混合物就已形成。在1 000℃以上的高温下加入一小部分的稳定剂可使纯二氧化锆的结构转变为四方晶相，而在较低的温度下则可形成立方晶相和单斜晶相的混合物。这种部分稳定二氧化锆又名四方多晶氧化锆（TZP）。一些氧化物如：氧化镁（MgO），氧化钇（Y_2O_3），氧化钙（CaO），以及氧化铈（Ce_2O_3），加入到氧化锆中可起到稳定四方晶相和立方晶相的作用。氧化物稳定剂的加入可以在室温下形成多晶相材料。在ZrO_2中加入多于16mol%的CaO（7.9wt%），16mol%的MgO（5.86wt%）或8mol%的Y_2O_3（13.75wt%）可生成完全稳定的立方相氧化锆（图3）。加入少量的

氧化物稳定剂可使氧化锆在多晶相结构下处于部分稳定状态，即为部分稳定氧化锆（PSZ）。PSZ在室温下的显微结构主要为立方相二氧化锆，这是其主晶相，单斜晶和四方晶析出作为辅晶相，并可能存在于晶粒的边缘或立方晶粒的基质之中。

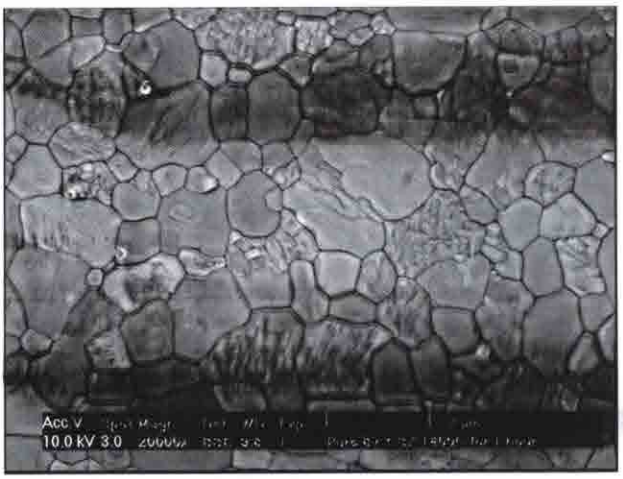


图3 氧化钇完全稳定氧化锆的显微镜图片（13.75wt% 8mol% Y_2O_3-ZrO_2）

氧化钇部分稳定氧化锆（Y-PSZ）是一种细粒度全四方相二氧化锆陶瓷材料，是由100%亚稳态四方晶相（Y-TZP）的微晶粒加入约2～3mol%氧化钇稳定剂后形成的。T-相的室温保持依赖于处理温度，氧化钇含量，氧化锆颗粒尺寸，以及基质的约束等级。超出临界晶粒大小时可发生自发的T-M晶相转变，这主要与氧化钇的浓度有关，然而在微晶粒结构下这种晶相转换则会受到抑制。晶粒大小的减小和（或）氧化物稳定剂（s）浓度的增加均可减少转换率。应特别注意的是，晶粒尺寸过小可导致亚稳定性的丧失，同时氧化物稳定剂的浓度增加至大于3.5%时可能引起大量稳定态立方晶相的晶核形成。因此，为了在室温下获得四方亚稳相，晶粒的大小必须控制在0.8mm以下，氧化物稳定剂的含量不能超过3mol%。Y-TZP陶瓷可通过Y_2O_3和ZrO_2盐共沉淀的方法在ZrO_2表面形成Y_2O_3涂层。Y-TZP陶瓷的一个有趣的特点是可形成表面压缩层，表面四方晶晶粒可不受基质的约束，并因为这个原因自发转变为单斜晶晶粒，从而增加这种材料的机械性能和耐磨损性。

Y-TZP所显示出的卓越性能在生物医学工程领域受到高度重视，例如较高的强度、断裂韧性、硬度、耐磨性、良好的摩擦性能、非磁性特点、绝缘性、低热传导性、耐酸碱腐蚀等，弹性模量与钢接近，热膨胀系数与铁相似等等。然而Y-TZP材料和（或）装置（如种植体）在临床中的应用还需符合ISO-13356标准和美国材料与检测协会（ASTM）F-1873标准。根据以上标准，Y-TZP的化学组成、物理、机械和热性能详见表3。

晶相图解和相变增韧

前面已经提过，单斜晶相稳定存在于室温至1 170℃之间，高于这个温度时，将会转变为更为致密的四方晶相，同时体积减少5%。四方晶相则稳定存在于1 170～2 370℃之间，高于此温度是则呈立方晶相结构（图4）。冷却的过程中，在670℃～1 070℃范围内可发生T-M晶相转换，随后体积增加3%～4%，这种晶相转换会产生应力导致微裂纹的形成。

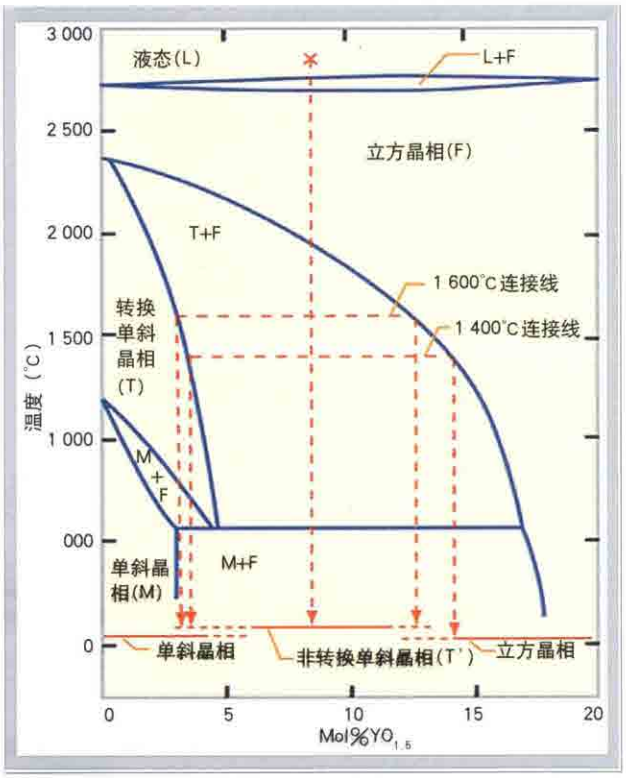


图4 部分稳定氧化锆（PSZ）的晶相图解

加入少量氧化物稳定剂（如CaO，MgO，Y_2O_3），如果四方晶粒够小，可以使其在低于四方晶相至单斜晶相转换的温度时依旧保持亚稳态。在室温下，四

表3 Y-TZP的化学合成，物理，机械和热力学性质

属性	Y-TZP	ISO 13356要求	ASTM F1673要求
化学成分（wt%）			
$ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3$	>99.0	>99.0	≥99.0
Y_2O_3	4.5～5.4	4.5～5.4	4.5～5.4
Al_2O_3	<0.5	<0.5	≤0.5
其余总氧化物	<0.5	<0.5	≤0.5
物理性质			
密度（g/cm^3）	6.05	≥6.00	≥6.00
晶粒大小（μm）	0.2	≤0.6	≤0.6
单斜晶相（%）	1	–	≤5
孔隙率	<0.1%	<0.1%	<0.1%
机械性能			
弯曲强度（4点）（MPa）	1 666.0	≥800	>800
弹性模量（GPa）	201	–	≥200
维氏硬度（HV）	1 270.0	–	>1 200.0
断裂韧性（$Kgf/mm^{2/3}$）	16.8	–	–
断裂韧性K_{1C}（$MPam^{-1}$）	7～10	–	–
压缩强度（MPa）	4 900.0	–	–
冲击强度（MPa）	137.0	–	–
热学性质			
热膨胀系数（$\times 10^{-6}/°C$）	$11 \times 10^{-6}K^{-1}$	–	–
热传导（W/m°K）	2	–	–
比热（J/Kg°K）	500	–	–

方晶亚稳氧化锆的晶粒直径在30nm以下。这种稳定状态得益于四方晶相的表面能远低于单斜晶相，或者是由于刚性基质对四方晶粒的牵拉阻止了转变为低浓度的单斜晶结构。

在邻近晶粒的应力作用下，即当微裂纹在材料内大量传播时，四方晶粒可以转变成单斜晶相。这种特别的晶相转换与晶粒体积膨胀3%～5%密切相关，这就最终可诱导微裂纹前方压应力的产生，从而需要额外的能量使微裂纹继续传播。这种能量吸收机制源于发生在微裂纹尖端的马氏相变（图5）。陶瓷的韧性是基于这种作用在显微水平下的耗散机制。增韧效果的获得是因为伴随着微裂纹传播的能量在T-M转换和在克服体积膨胀导致的压应力时得到了耗散。这种机制即为相变增韧，被认为是Y-TZP陶瓷高强度的基础。

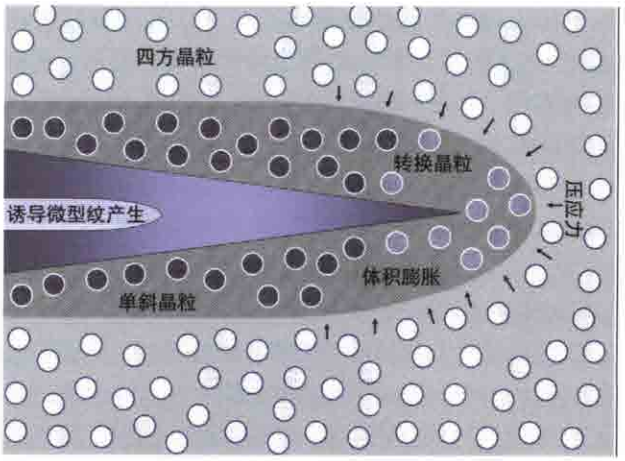


图5 发生在微裂纹尖端的马氏相变示意图

放射性

氧化锆粉末含有少量来源于铀-镭（^{226}Ra）和钍（^{228}Th）镧系的放射性核素。正是因为这些放射性杂质的存在，20世纪90年代初关于氧化锆在医学和牙科应用上存在着不同的观点。然而经过纯化程序后，氧化锆粉末可达到小于100Gyh^{-1}的低放射性要求。这个值低于欧洲人体表面暴露辐射限制，或低于氧化铝陶瓷及钴铬合金对局部器官和组织内的放射量限制。纯化后，镭在氧化锆粉末中的浓度在0.001～0.007Bq/g（根据ISO-6872最大值为1.0Bq/g）。因此，商用二氧化锆粉末的放射水平符合国际放射保护委员会（ICRP）的标准，并且一般会低于由天然放射物引起的正常环境中的放射性。

此外，国际标准化组织（ISO-13356）和美国试验与材料协会标准（F-1873）推荐：用于制作外科级别陶瓷的氧化锆粉末最大放射活性应低于200Bq/kg。现今二氧化锆粉末的最大放射活性远低于人体骨组织的最大放射活性（20～50 Bq/kg），这大致相当于放射性核素含量为1ppm（0.0001%）或更少。

总的来说，Y-TZP陶瓷的放射性通过纯化处理工序达到相应标准以后，可认为Y-TZP适用于生物医学应用。不过强烈推荐在生物学应用之前对氧化锆粉末进行查验及常规监控。

生物相容性

无论是体内实验还是体外试验，高纯度Y-TZP粉末都表现出优越的生物相容性，尤其是在放射性成分完全纯化后。氧化锆陶瓷为化学惰性材料，尚未见局部和系统的不良反应被报道。体外实验表明氧化锆陶瓷的细胞毒性与氧化铝相似（均低于二氧化钛）。观察发现其对成纤维细胞和血细胞无细胞毒性、致癌性和诱变作用。在Y-TZP陶瓷中掺杂0.5ppm的UO_2时也未发现随机效应和线粒体畸变。

在体内试验中，Y-TZP与氧化铝相比，组织反应没有显著性差异。在不同的动物实验中，均证明氧化锆骨内种植体与钛合金种植体相当。部分稳定氧化锆种植体可在骨内达到长期稳定的骨整合而不出现任何生物力学问题。兔体内试验中，6周后可由较大的骨组织反应发展到组织愈合形成，证明氧化锆种植体良好的生物相容性。研究发现氧化锆种植体表面的细菌定植亦比钛表面少。

时效性

Y-TZP陶瓷在低温条件下性能下降的现象（LTD）称为时效性。不断自发的由四方晶相转变为单斜晶相导致Y-TZP陶瓷的机械性能降低。当Y-TZP陶瓷接触到水、蒸汽、体液或进行蒸汽灭菌时均可发生缓慢的T-M相变，这会导致表面的破坏。这种快速的低温机械性能降低机制被认为有几种模式。Sato等人假设在微裂纹尖端Zr-O-Zr和水发生反应形成氢氧化锆（Zr-OH），加速已有瑕疵中的微裂纹生长，并可推动T-M相变。

Swab总结了TZP陶瓷时效性的主要步骤：

1.发生时效性的临界温度主要为200～300℃。

2.时效性会导致强度、韧性、密度的降低及单斜晶相成分的增加。

3.机械性能的减弱是由于T-M相变，产生宏观和微观的材料裂纹。

4.T-M相变始于材料表面，并逐渐发展至材料内部。

5.晶粒尺寸减小和（或）氧化物稳定剂浓度的增加均可降低相变率。

6.T-M相变在水中或在蒸汽中增强。

发生低温时效性时材料表面的性能下降包括粗糙、磨损增加、微裂纹产生、晶粒拔出、产生微粒残片以及可能早期失败。表面性能改变最有可能因为存在大量M相的相变微粒。亦可观察到表面的凹陷，这是因为材料表面退化产生单斜晶表面磨损。强度的下降在Y-TZP陶瓷中有不同的水平，这是因为其微结构参数的均衡不同，如氧化钇的浓度、晶粒尺寸大小、瑕疵数量、持续暴露于时效性媒介中、全瓷修复体的负载以及制作工艺不同。

光学特性

钇稳定氧化锆（YSZ）已被证实适用于光学方面的应用，这是因为它具有较高的折射率、较低的吸收系数以及对可见光和红外光谱有较高的遮光性。氧化锆是一种较好的白色颜料和遮光剂，因其具有对可见光完全的遮光性以及较高的折射率（2.1～2.2）。氧化锆不透光性的主要原因是其分散微粒稍大于光的波长，并且其基质具有不同的折射率。氧化锆这种较高的遮光性在临床美学修复中非常有效，例如对

染色基牙和金属桩核的遮盖。考虑到其相对透明度，Heffernan等人评估了几种陶瓷材料，氧化锆陶瓷具有最高的相对透明度，甚至与金属材料相当。晶粒的大小、各种尺寸晶粒的分布、压制的方法和条件、以及不同的添加物都会影响到修复体的透光性。用分光光度计对钇稳定氧化锆（LAVA，3M ESPE，St. Paul，MN，USA）在400～700nm波长范围内的直接透射系数进行分析，结果显示其直接透光率低于致密烧结Al_2O_3、渗透$MgAl_2O_3$陶瓷和二硅酸锂陶瓷，但高于Al_2O_3或Al_2O_3/ZrO_2渗透陶瓷材料。

目前，一些加工厂可提供具有较好美学外观的着色氧化锆内核。为了使白色的二氧化锆支架获得较好的美观效果，不同的染色剂被引入。再进一步以饰面瓷的形式在支架上进行形态和美学的塑造。牙本质色的支架可简化饰面瓷工序，对支架的断裂强度亦没有影响。与普通分层技术和多色度瓷块系统相比，个性化单一色彩氧化锆核瓷的美学修复效果可与之匹敌，但尚未见其颜色长期稳定性的报道。

由于具有较高的密度（残余孔隙率低于0.05%），氧化锆支架即使在有限的核瓷厚度下（0.5mm），同样可以提供足够的遮光效果，这非常适用于染色基牙的遮盖，并允许饰面瓷后实现可控的半透明性。

Jung等人进行的体外实验研究了氧化锆陶瓷对黏膜颜色的影响。作者得出如下结论：覆盖氧化锆表面的黏膜厚度为2mm和3mm时，无论是否饰瓷，氧化锆均不会引起黏膜可见的颜色改变。当黏膜厚度为1.5mm或以下时，有可见的颜色改变，主要是黄-蓝色品值的改变，但其改变的原因尚未提出。氧化锆具有与金属合金相似的高度X射线阻射能力，可用X线片检查修复体边缘的完整性，帮助去除多余的水门汀和发现继发龋。

制作工序

Y-TZP陶瓷的机械性能不仅仅与显微结构有关，还与来源于烧结前氧化锆粉末的缺陷或制作过程中的缺陷有关。应用高纯度二氧化锆粉末有助于提高水热稳定，而这是处于T晶相的前提条件。用于粉体制作的研磨体或烧结助剂引起的晶粒边缘杂质存在可改变T相的稳定性。同样，由其他原因（如色度调整）加入的化合物也可改变T相的稳定性。氧化锆不同的制作工序（如温度和时间）可影响材料的显微结构，并进一步影响其对抗时效性。一些研究着眼于不同表面处理对以二氧化锆为基础的材料的强度影响，研究发现材料的断裂强度与表面及亚表面损害的严重程度即表面粗糙度有很大关系。在日常使用中，氧化锆会受到不同类型的表面损害，由CAD/CAM研磨工序和其他加工工序也可导致其表面损害。结果是修复体的机械性能和长期稳定性与原材料相比有很大不同。

研磨

研磨通常会增加亚稳态TZP的强度，这是因为T-M相变一般发生在材料表面下方几微米深度处，此外还跟相变导致体积增大产生的拉应力有关。这种拉应力可以阻止微裂纹的产生与传播，但表面及亚表面的损害仍在增加。这种晶粒拔出产生的破坏的反应机制可认为与体积增加和相变后微小凹陷的产生有关。这会导致表面粗糙和孔隙，从而影响材料的耐磨性。

在进行精确研磨时会导致局部产热，而这个温度有可能会超过T-M相变的温度，因此可推动T-M相变逆转。单斜六面体二氧化锆的晶相是在研磨后发现的，与T相性质相近，故可用相同的原理解释挠曲强度的增加和抵抗微裂纹的传播。

精细研磨用25μm的金刚石轮可明显增加Y-TZP的强度，但粗糙的研磨会导致强度的下降。在低压力喷水冷却下进行手工研磨可促进T-M相变，增加表面压缩层。用粗磨工具研磨可导致表面深层的瑕疵并表现为应力的集中，还可决定修复体最终的强度。

用CAD/CAM机器对冠内表面的研磨是最关键的一道工序，因为这些区域要承受最大的拉应力。为避免临床载荷导致的破坏，微裂纹在这些区域的集中将会减少到最小。可通过使用塑性研磨模式和合适的研磨工具来减少强度的下降。研磨过程中，工具旋转的方向，锐度，以及金刚石工具中有效颗粒的数量都对材料的表面特性起到关键的作用。

烧结后，细颗粒的Y-TZP表现出较高的强度，但是与粗颗粒相比，其对抗破坏的能力稍差，因为研磨所致的微裂纹扩散至材料的深部。研磨定位时垂直方向上的错误会导致载荷时断裂。

研磨对强度值的影响主要取决于转换为M相的数量，亚稳态的T-M相变，研磨的精细度，以及局部产热的温度。在加工过程中减少瑕疵可提高材料的稳定性。此外，部分烧结陶瓷工艺或非研磨成型工

艺均可增加修复体的强度。

抛光

对表面磨痕进行抛光，会导致材料产生残余应力。根据应力的类型和数量，抛光会导致表面压应力层的形成，而这是有利于对抗时效性的。研磨后进行精细的抛光可降低表面缺陷的程度和数量，从而起到决定材料机械性的作用，最终增加材料的挠曲强度。

喷砂

对氧化锆陶瓷进行喷砂可促进水门汀与支架的粘结，并以降低稳定性为代价增强Y-TZP。喷砂后经显微镜观察可发现一个均匀的表面粗化，微裂纹随机排列。然而，转换成M相后较薄的压缩层可抵抗强度的减弱，这是因为喷砂可导致瑕疵并可有效增加强度。与研磨相比，喷砂的温度较低，应力较小，导致T-M相变也较少，因此最终晶相为M相。研磨后进行喷砂可以去除一些大的表面裂纹及表面连接脆弱的晶粒，并可同时产生表面的压应力，从而增加材料的强度。据Zhang等人的研究，尽管不会马上显现出来，由喷砂(用50 μm氧化铝在276kPa下持续5s）造成的损伤削弱了氧化锆陶瓷的疲劳强度。Hang Wang等人指出用50 μm氧化铝颗粒在0.35MPa的压力，以5s/cm^{2}的速度在2.0cm的距离下喷砂，可导致CAD/CAM氧化锆强度的增加，而用120 μm氧化铝进行喷砂可导致强度的明显减弱及表面粗糙度的增加。尽管用50 μm氧化铝颗粒喷砂可增加强度值，作者提醒还应考虑由此产生的，潜在的弱化因素。

与以上研究相反，另外一些研究证明喷砂可加剧业已存在的表面瑕疵和破坏的增长，降低强度，并可长期存留。氧化锆的微裂纹生长的阈强度因子(K_{1C}=3.1MPa $m^{1/2}$）远低于其临界压力强度因子(K_{1C}=7.4MPa $m^{1/2}$）(注：K_{1C}有时也称作断裂韧性。1的含义指外力作用产生正应力。如果外力作用的结果是产生剪应力，断裂韧性就应是K_{2C}。一旦受力条件超过临界应力强度因子，材料就会断裂。外力越大，裂缝长度越长，材料就越容易断裂)，结果表明即使最小的缺陷也会导致应力集中，并最终增加修复体断裂的可能，减少修复体的疲劳负荷寿命。表面喷砂或打磨更容易引发表面附近氧化锆的相转变。表面层的相转变使10～100 μm深度的表面层受到压缩应力。压缩应力的深度取决于打磨的强度，如果压缩应力深度大于可增长临界裂缝的深度，相比于制品厚度又很小，材料的增韧就达到最佳状态。

表面及热处理

表面及热处理对Y-TZP陶瓷的挠曲强度具有反作用。一般来说，Y-TZP的强度随着湿研磨和喷砂可有所提高，而随后的热处理则会降低其强度。不考虑温度保持阶段，热处理引起反向（M-T）相变，从材料表面去除M相，减少生成的压缩区域，降低了材料的强度。在临床条件下，表面有较多M相可以增加材料挠曲强度，是我们所希望的。而过多的M相则可导致微裂纹的产生，在酸性和多水的口腔环境下载荷时，随着时间的推移，易于发生更快速的潮湿辅助相变。Hang Wang等人的研究表明，无论是在喷砂前还是在喷砂后，热烧结均不会影响材料的挠曲强度。热处理对反向相变和缓解预应力的作用有待于进一步的研究。

饰面瓷

初步临床结果显示饰面瓷与核瓷的分层（或剥离）是最常见的问题之一。分析从临床取回的失败修复体或实验室测试试样，氧化锆内核与饰面材料的界面层是其失败的原因。

以下因素被证明可降低核瓷与饰面瓷的结合强度：①预应力，源于核瓷与饰面瓷的热膨胀系数（TEC）不同；②核瓷与饰面瓷间较差的润湿性；③饰面层的烧结收缩；④在热处理或载荷的影响下，氧化锆晶体在核瓷饰面瓷界面发生的相变；⑤操作过程中内在缺陷形成。

饰面瓷的热膨胀系数（9.1～9.7 × 10^{-6} K^{-1}）应稍小于氧化锆核瓷（10.8 × 10^{-6} K^{-1}）。现存Y-TZP陶瓷的热胀系数从10至10.5 × 10^{-6} K^{-1}不等，目前制造商所提供的饰面材料与核瓷是相互匹配的。在冷却至室温的过程中，这种变化会导致饰面瓷中产生压缩应力，并以此加强两种材料之间的结合强度。因为核瓷受到拉应力，相对较高的断裂强度和足够的厚度都对其与饰瓷的持久结合起到重要作用。此外，应特别注意内核的咬合设计和连接体的形状，这些都可为饰瓷提供有效的支持。

饰瓷在氧化锆表面的结合主要靠核瓷与饰面瓷层间界面的微机械嵌合。因此想要达到持久结合，两

种材料的机械性能需相互匹配，并有足够的表面积。此外，陶瓷微观结构的缺陷，包括孔隙面积、烧结块、杂质以及大颗粒区域都可能是饰面瓷分层的原因。烧结排气之前致密均匀地在核瓷表面上瓷的不足，以及润湿性因素导致的界面结构缺陷都可推动瓷层的断裂。近期的研究表明在修复体饰面之前喷砂会对界面产生负面影响，这是因为在氧化锆外表面残留的氧化铝晶粒可导致核瓷在饰面时热胀系数的改变。

除传统饰面瓷采用标准分层技术外，新的饰面瓷材料开发出一种新的饰面方法，就是将饰面瓷加热至其熔点，然后压铸到氧化锆核瓷表面。由于外部压力的应用，这种可压铸饰面瓷材料的畸变和冷却残余应力减少，就可达到与氧化锆核瓷间的更好结合。

衬底材料的应用可为氧化锆支架提供仿真的牙齿色度。对一些传统饰面瓷建议衬底材料与饰面同时进行，这样可以增加核瓷与饰面瓷的结合强度，以此降低界面失败率。衬底材料同样可增加压铸饰面材料与核瓷的结合，减低界面率。用电子背散射扫描电镜和图片分析方法对氧化锆核瓷和饰面瓷的元素组成和界面分布进行研究，结果显示没有出现过渡界面层或明显的离子扩散（图6）。

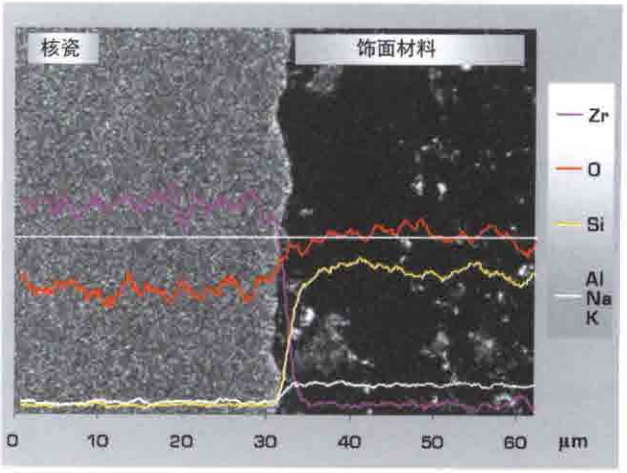


图6 电子背散射扫描电镜照片（SSD）和氧化锆核瓷与饰面瓷界面Zr、O、Si、Al、Na、K元素的线性扫描。白线描绘了对元素分布方向的测定（感谢希腊雅典的Alexandros Tagmatarchis医生）

讨论

过去的几年，大量的研究都集中于新型陶瓷材料和如何提高它们的机械性能（如强度和韧性）。在众多的增韧机制中，那些与氧化锆晶粒的相转换有关的机制更加引起人们的关注。较好的化学和尺寸稳定性、较高的机械强度和韧性、与不锈钢合金具有相同数量级的杨氏模量，这些因素使得氧化锆作为生物陶瓷材料而被关注。20世纪70年代末，Zr_2O-TZP被引入技术陶瓷市场。因此氧化锆最初仅仅被应用于技术用途，如重载或耐磨应用的零部件，但其应用于生物陶瓷的潜力很快就被发现。随后一些研究报道就证明了部分稳定氧化锆作为候选生物陶瓷材料的巨大潜力。1990年，氧化锆的生物相容性通过了评估，ISO标准（13356）随之确立。虽然20年前生物医学级氧化锆才被作为生物材料使用，迄今全球已经有超过60万的氧化锆股骨头被植入体内。氧化锆在牙科市场的应用也以每年12%的速度增长。

尽管氧化锆可应用于不同的工业领域和生物医学领域，但是一些关于其性能的问题仍未得到彻底解决，在科学家、临床医生和工业界之间存在着巨大的争议。Clarke等人最近强调，错误理解和困惑产生的原因是无法对低温时效性机制进行科学严谨的诠释。经过20年的研究，时效性仍然是氧化锆部件的关键问题。发生在整形外科的种植失败就是突出的例子，出现这种低温时效性不良反应的原因是氧化锆装置在有水环境下的长期使用。加入稳定剂可在高温下形成T晶相，其在有水环境中有慢慢转换成M相的趋势，M相是室温下最稳定的结构。根据Yoshimura等人的研究，晶相转换伴随着晶格尺寸的增大。产生这种可逆性的膨胀和单斜晶格的收缩的原因是，相变是由于水在氧化锆表面吸附解离形成Zr-OH或Y-OH导致应力集中而发生的。因Y-TZP具有高度的离子导电特性，故这一过程易于发生。这种结构上的转变与有限的原子取代和能量加速有关，这就导致了晶相的成核和长大，产生晶格应变以及拉应力和压应力集中。拉应力集中是由于表面OH-离子的迁移和晶格成核过程中的缺陷。因而转变最先开始于应力腐蚀类型机制下表面的孤立晶粒，大量的相邻晶粒应力增大，并开始产生微裂纹，这就给水提供了一条通路，并可进一步向试件深处渗透。最终，一种微裂纹腐蚀机制导致了崩裂和大量

脱落，这就缩短了现有产品和部件的预期使用寿命。

随着Y-TZP在其他方面应用的增加（牙科、涂料、固体氧化物燃料电池），在不同的热化学环境下，对其时效性的认真理解和控制就显得非常必要。因为时效性所发生的相变是回归单斜晶稳定态，这是氧化锆的自然特性，所以很难避免。然而，转换的动力学受微观结构影响较大，一些文献针对这一问题提出了解决办法。

现今对生物陶瓷材料氧化锆的研究主要集中于性能的提高，一些有前景的设计方案被提出来，其中，加入少量的二氧化硅或应用氧化钇涂层来代替共沉淀法制得粉末，这种方法似乎可以阻止时效性，同时维持良好的韧性和强度。掺杂氧化铈的氧化锆表现出较高的韧性并且几乎没有时效性的产生，因此也值得考虑。未来最有前景的氧化锆生物材料是氧化锆增韧氧化铝（ZTA），这种材料可能提供减慢微裂纹增长与对抗时效性之间的良好平衡。在氧化锆中添加氧化铝可明显阻止时效性或至少可大大降低其动力学，并且这种复合材料具有突出的机械和摩擦性能。这就可以使氧化锆避免了在蒸汽和体液环境下发生相变而导致缺陷。为了获得羟磷灰石的骨结合特性和较高的韧性，一种以羟磷灰石为基质，氧化锆为第二晶相的混合物被研制出来。因为时效性衰退是从表面开始，所以表面处理（粘结和氮化）可减缓时效过程并维持较好的机械性能。

上面所提及的氧化锆基替代材料都已经在工厂里成功制备，然而仍需要对时效相关因素做更细致的了解，并需通过体内试验证实它们是否优于Y-TZP。

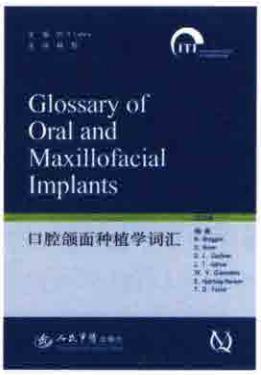
结论

纯化工艺、新的加工方法（CAD/CAM，热等静压）、鉴定和验证测试程序均允许氧化锆在技术和生物学方面大规模的使用。

氧化锆的生物相容性已经被证实，体内和体外实验也证明了Y-TZP具有良好的生物相容性，对细胞和组织无不良反应。

ISO标准须进一步规范，根据Deville等人的研究，现行的关于Y-TZP试件长期稳定性和表面结构的ISO标准须根据现有的时效性知识进行更新。须制定较高的规范以确保Y-TZP生物医学部件的长期稳定性和成功率。

随着二氧化锆新的发展趋势和更多用途正在被发现，这种生物陶瓷材料呈现出良好的前景。



《口腔颌面种植学词汇》

16开，全彩铜版纸印刷，将于5月出版。由国际口腔颌面外科种植学杂志前任主编W. R. Laney教授组织与主编了英文版，按照英文字母排序，从5000多条较常出现的词汇里筛选了2000多条常见词汇予以了解释、定义和描述，由中华口腔医学会种植专业委员会组织翻译成中文，林野教授担任主译。这是目前国际口腔种植学界的第一本词汇参考书。本书内容权威规范，具有较高的学术性和参考价值，可以视为现阶段口腔种植学的重要工具书。

购书方式：北京市复兴路22号甲3号，人民军医出版社国际口腔医学出版中心

张怡泓（收），邮编：100842，E-mail：zhangyihong@pmmp.com.cn