

Fe₂O₃ 着色对牙科纳米氧化锆机械性能及透明度影响的研究

王宇华 张富强

摘 要 **目的** 观察 Fe₂O₃ 通过气氛着色法对氧化锆的着色效果、力学性能和透明度的影响。**方法** 含不同比例 Fe₂O₃ 的氧化锆粉末,对预烧结的牙科用氧化锆瓷块进行包埋后烧结至 1450℃。采用分光光度计测量瓷块颜色及透明度,万能测力仪测试力学性能。**结果** 随着 Fe₂O₃ 在包埋粉中的比例增加,烧结后的氧化锆瓷块的色泽出现淡黄至黄褐色转变。色度值 L* 为 64.91~90.94, a* 值范围为 -1.27~12.70, b* 值范围为 1.02~38.66,基本覆盖天然牙的牙色范围。瓷块的透明值范围为 14.23~10.15。着色前后瓷块的 3 点抗弯强度无显著改变 ($P>0.05$)。**结论** 采用 Fe₂O₃ 的气氛着色法,对牙科氧化锆瓷块的机械性能及透明度无显著影响,具临床应用前景。

关键词 氧化锆 三氧化二铁 力学性能 透明度

中图分类号 R78

文献标识码 A

DOI 10.11969/j.issn.1673-548X.2017.06.018

Effect of Fe₂O₃ Coloring Method on the Mechanical Property and Transparency Parameter of Dental 3Y-TZP. Wang Yuhua, Zhang Fuqiang. Department of Prosthodontics, The Ninth People's Hospital, College of Stomatology, Shanghai Key Laboratory, Shanghai Jiaotong University School of Medicine, Shanghai 200011, China

Abstract **Objective** To determine the influence of Fe₂O₃ coloring method to the mechanical and transparency parameter of dental zirconia. **Methods** Presintered zirconia blocks were covered with zirconia powder blended with different ratio of Fe₂O₃, then sintered to 1450℃. Mechanical property and transparency parameter were calculated. **Results** The L* value was in the range from 64.91 to 90.94. The a* value was in the range from 1.27 to 12.70. The b* value was in the range from 1.02 to 38.66. There was no significant difference ($P>0.05$) of the flexural strength and in each group with the increase of Fe₂O₃. **Conclusion** This method produced dental zirconia specimens with light yellow to amber brown colors with the increase of Fe₂O₃ and no significant influence of mechanical property and transparency.

Key words Zirconia; Fe₂O₃; Mechanical property; Transparency parameter

钇稳定氧化锆陶瓷由于其其在应力作用下能够发生马氏体相变而具有极佳的室温力学特性,加之良好的生物安全性,使其成为理想的牙科修复用陶瓷材料^[1]。随着 CAD/CAM 技术的发展,它作为一种可切削全瓷牙科修复材料更是受到广泛关注^[2]。但未着色的牙科氧化锆呈白垩色,不能满足临床对修复体颜色的要求,需要在氧化锆表面再上一层饰面瓷。如果氧化锆本身的颜色能被调整到接近天然牙的色泽,将使得修复体的配色更为简单,同时可以降低饰面瓷的厚度,减小牙齿的预备量。目前比较常用的着色方法有两种,一种是将预烧结的氧化锆浸入含有金属氧化

物的染色液中渗透,然后烘干,进行烧结^[3]。另一种是在氧化锆粉体中添加着色的氧化物,使氧化锆形成不同的颜色^[4]。浸泡着色法在操作中需要增加浸泡和烘干步骤,同时由于预烧结体的大小不同,所需的浸泡时间各异,增加了操作中的不确定性,容易造成着色不均的现象。在氧化锆粉体中掺入着色剂的方法,据多位学者研究,会造成氧化锆材料力学性能的降低。因此,有必要寻找一种既不需要额外的着色步骤,又不改变烧结体的微观结构和力学性能的着色方法应用于牙科修复体的着色。

气氛着色法指通过控制烧结体周围气氛,对烧结体进行着色的方法。Khan 报道,将预烧结后的氧化锆包埋于含 Pr、Cr、Fe 氧化物的氧化铝粉末中,进行终烧结。可利用烧结过程中,着色剂产生的气氛,对氧化锆进行着色。由于该着色过程与终烧结过程同

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(81500881);上海市卫生和计划生育委员会基金资助项目(面上项目)(201540045);上海交通大学医学院基金资助项目(11XZ21047)

作者单位:200011 上海交通大学医学院附属第九人民医院

步,所以具有简便操作的优点。其中以 Fe 氧化物的着色效果最佳,可以产生较接近天然牙的色度。目前该气氛着色法对氧化锆机械性能和透明度的影响未见文献报道。

因此,本研究拟采用 Fe_2O_3 作为着色剂,对市售的三钇稳定的氧化锆进行气氛着色,以期获得与天然牙牙色范围相匹配的氧化锆基底冠颜色。考察不同的着色剂含量对氧化锆烧结体的颜色、力学性能和透明度的影响,为下一步的临床应用研究奠定基础。

材料与方法

1. 材料:PX242A (日本 Tosoh 公司),主要成分为:5.3% 的 Y_2O_3 ,0.05% 的 Al_2O_3 ,0.002% SiO_2 ,0.002% Fe_2O_3 ,0.002% Na_2O ,3.82% 的 HfO_2 ,其余为 ZrO_2 ,粉体粒径为 90nm,用来进行试件的制作。 Fe_2O_3 为北京化学试剂公司分析纯。

2. 方法:(1) 试件制作:用电子天平分别称取以上 PX242A 粉体 2.5g,灌入到直径 15mm 的不锈钢模具中,然后在粉末压机上以 (3~4) MPa 的压力制备 PX242A 圆片试件 60 片。用电子天平称取 PX242A 粉体 8g,灌入到长方型的不锈钢分瓣模具中,在粉末压机上以 8MPa 的成型压力制备长方形试件 (35mm×30mm×2mm) 10 块。将以上制备好的试件用塑料薄膜严密包裹后放入冷等静压机中,300MPa 的成型压力,保压时间 1min。(2) 着色粉末制作:按 0wt% Fe_2O_3 , 0.625wt% Fe_2O_3 , 1.25wt% Fe_2O_3 , 1.875wt% Fe_2O_3 和 2.5wt% Fe_2O_3 的重量百分比,与 PX242A 粉末,配制 5 组着色粉末。每组粉末手工混匀后,混合球磨 12h,烘干,过 200 目筛。0wt% Fe_2O_3 组,为空白对照组。(3) 试件烧结:预烧,将全部圆片和长方体试件,在高温烧结炉 (LT12,德国 Nabertherm 公司)内,以 50℃/h 的升温速率,从室温烧结至 900℃,保温 2h 后,随炉冷却至室温。终烧结,预烧后的氧化锆圆片和长方体试件,随机分为 5 组,每组 12 个圆片及 2 个长方体试件。放置于氧化铝坩埚内,表面分别覆盖一组包埋粉末,厚度约为 2mm。分别放入高温烧结炉,以 600℃/h 的升温速率,至 1450℃,保温 2h,随炉冷却。(4) 试件加工:圆片形试件在研磨机床上将未着色面,单面研磨至厚度 $0.5 \pm 0.05\text{mm}$ 。长方体试件参照 ISO 6872 的标准进行样品制备。将烧结好的试件在研磨机床上将无着色面研磨到上下两面光滑,厚度 $1.2 \pm 0.1\text{mm}$ 后,于内圆切片机上切割成 $1.2\text{mm} \times 4.0\text{mm} \times 20.0\text{mm}$ 长

条形试件 (其中:4.0mm×20.0mm 有一面为着色面)。各试件用 300#、600#、900# 金相砂纸依次打磨抛光。圆片形试件用于透明度的测试,长条形试件用于 3 点弯曲强度试验。(5) 3 点抗弯强度测试:根据 ISO6872 牙科陶瓷标准,在万能材料实验机 (EASY TEST,EZ20, LIOYD Instruments LTD,英国)上进行测试。试样跨距 15mm,加载速率 0.5mm/min,3 点弯曲公式为 $\delta_{3P} = \frac{3PL}{2bh^2}$: 其中: δ_{3P} 为 3 点弯曲强度 (MPa),P 为试件断裂时的载荷 (N),L 为测试跨距 (mm),b 为试件宽度 (mm),h 为试件厚度 (mm)。3 点弯曲强度值由仪器所连接的计算机自动计算输出。(6) 透明度测试:采用分光光度仪 Color i7 (美国爱色丽公司),将每组 12 个圆片,放置于白色背景板,测量未抛光的着色面,记录 L^* 、 a^* 、 b^* 值,每个圆片测试 3 个点,取平均值。同时进行透明度 TP (transparency parameter) 公式进行计算。将每个圆片放于分别白色背景板与黑色背景板上,读取相应的 L^* 、 a^* 、 b^* 值,通过以下公式获得 TP 值。 $TP = \sqrt{(L_B^* - L_W^*)^2 + (a_B^* - a_W^*)^2 + (b_B^* - b_W^*)^2}$,其中 B 的下标表示为置于黑背景板读取的数值。W 下标表示置于白背景板读取的数值。

3. 统计学方法:采用 SPSS 10.0 软件对实验各组的 3 点抗弯强度、透明度分别进行单因素方差分析,数据以均数±标准差 ($\bar{x} \pm s$) 表示,以 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

结 果

1. 不同气氛着色组 3 点抗弯强度:5 组氧化锆预烧瓷块进行 3 点抗弯强度见表 1。单因素方差结果表明各组试样间的 3 点抗弯强度差异均无统计学意义 ($P < 0.05$)。未添加 Fe_2O_3 着色剂的包埋组的 3 点抗弯强度为 $1464 \pm 138\text{MPa}$,随着包埋粉中 Fe_2O_3 的含量增加,材料的 3 点抗弯强度无明显下降。

表 1 不同 Fe_2O_3 添加量的烧结体的弯曲强度

组别	Fe_2O_3				
	0wt%	0.625wt%	1.25wt%	1.875wt%	2.5wt%
弯曲强度 (Mpa)	1464 ± 138	1468 ± 208	1409 ± 188	1472 ± 157	1366 ± 200

2. 颜色及透明度测试:本实验中颜色的测量,采用国际照相组织委员会 (CIE) 推荐的 CIE 1976 $L^* a^* b^*$ 颜色系统,该系统中 L^* 代表明度、 $+a^*$ 代表红色、 $-a^*$ 代表绿色、 $+b^*$ 代表黄色、 $-b^*$ 代表蓝

色。5组氧化锆试件 L^* 、 a^* 、 b^* 值见图1。可见,随着 Fe_2O_3 含量增加, L^* a^* b^* 值基本都呈一个升高的趋势。色度值 L^* 范围为 64.991 ~ 90.94, a^* 值范围为 -1.27 ~ 12.70, b^* 值范围为 1.02 ~ 38.66。氧化锆透明度见图2。可见随着包埋粉末中 Fe_2O_3 含量增加,瓷块的透明度有下降趋势。添加 0.625wt% Fe_2O_3 烧结后的瓷块,透明度与未添加 Fe_2O_3 组差异无统计学意义($P > 0.05$)。其余着色组与未添加 Fe_2O_3 组的透明度比较,差异有统计学意义($P < 0.05$)。

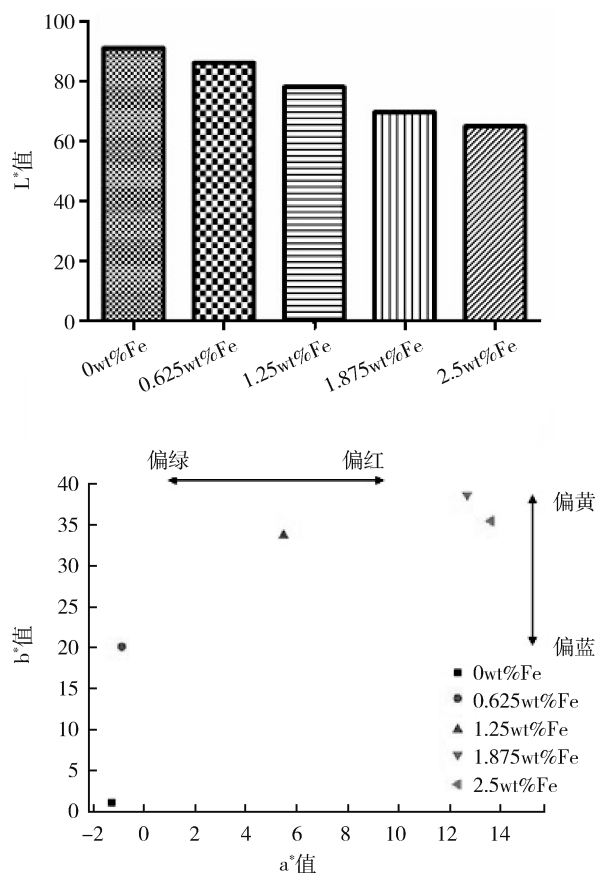


图1 5种着色氧化锆的 L^* a^* b^* 值

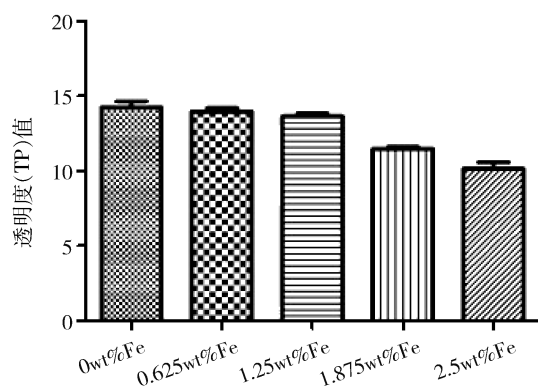


图2 5种着色氧化锆的透明度

讨 论

目前牙科氧化锆着色方式常用的着色方法中,已有研究表明使用高浓度染色液渗透着色对材料的弯曲强度有负面影响^[5,6]。黄慧等^[7]研究表明,采用 Pr 等稀土氧化物进行粉体掺杂后,会造成氧化锆陶瓷力学性能的降低。气氛着色由于着色范围较浅,一般只在材料表层 0.1mm 范围内着色,因此对材料的强度影响也较有限。研究表明健康年轻人的后牙区最大咬合和接近 700N 甚至更高,因此,应用于磨牙和前磨牙的牙科陶瓷材料抗弯强度超过 800MPa 比较理想^[8]。本实验中,着色后的材料的抗弯强度仍保持在 1350MPa 以上,高于临床应用的要求^[9]。

吴效民等^[10]研究显示,中国人的牙色 L^* 值范围为 63.68 ~ 86.54, a^* 值范围为 0.08 ~ 3.87, b^* 值范围为 6.67 ~ 29.79。因此,目前采用的 Fe_2O_3 着色后的各个色度的氧化锆瓷块的颜色,基本覆盖中国人天然的牙色。氧化锆作为修复体的核心材料,不仅使修复体具有较高的强度,而且作为饰面瓷的背景色,对双层瓷的复合颜色产生重要的影响。通常若作为核心的氧化锆若能接近天然牙的颜色,将有助于与饰面瓷的匹配,再现自然牙色。本实验所采用的气氛着色法,是将氧化锆的着色与烧结过程同步,对于缩短制作时间,提高修复效率将用一定作用。同时,由于着色效果良好,也可应用于解剖式的锆全冠的着色,无需烧结饰瓷,在兼顾美学的前提下,进一步提高修复效率。

Akira 等^[11]测量东方人上前牙牙体的中部,平均 TP 值在 10 左右。本实验中,添加 2.5wt% Fe_2O_3 的着色组,平均 TP 值最低,为 10.15 仍能达到天然牙的透明度范围。

综上所述,本研究中采用含 Fe_2O_3 的氧化锆粉末,对预烧后的氧化锆瓷块进行气氛烧结,可使瓷块表面均匀着色。所形成的色度基本覆盖中国人天然牙色范围。采用 Fe_2O_3 的气氛着色法,对牙科氧化锆瓷块的机械性能及透明度无显著影响,具临床应用前景。氧化锆作为冠修复体,将置于人体潮湿的内环境中承受咬合压力。在后续的研究中,将对采用气氛着色后的氧化锆的抗老化作用开展进一步的研究。

参考文献

- 浩志超,孟玉坤. 牙科用氧化锆陶瓷的低温时效及其影响因素[J]. 口腔医学杂志,2012,39(4):494-497
- 张希平,苏健强,高健. 3D 打印技术及我国的发展现状[J]. 信息技术与标准化,2015(6):17-21

(下转第 143 页)

如急性失血、运动及分娩时,WBC 会升高;心肌梗死、肿瘤、急性创伤等会使 CRP 升高;PCT 在严重细菌、脓毒症和多脏器衰竭时水平升高,但是只有当感染严重时变化才明显,且在诊断细菌感染时的特异性及敏感度只有中等能力。而 CD64 对细菌感染特异性高,提示 CD64 对糖尿病足病感染有重要意义^[1,11]。

DF 感染患者的体内炎性反应重、代谢紊乱、微环境差、结局较差,既往研究表明 PCT 及 CRP 是 DF 感染预后的炎性指标,Logistic 回归分析示糖尿病足病程、ABI、CD64 是足病预后的独立危险因素($P < 0.05$)^[4,6]。糖尿病足病程、ABI 与既往研究结果相似,而 CD64 的结果说明随着 CD64 指数的增高,患者的预后越差,其原因可能是 CD64 介导活化中性粒细胞参与抗体依赖细胞介导的细胞毒性作用,也通过免疫球蛋白 G 促进对颗粒性抗原的吞噬,增加吞噬细胞释放 TNF- α 、IL-1 及 IL-6 等炎性因子,并通过一系列氧化还原来放大免疫效应,且活化的中性粒细胞会加速聚集和黏附于血管内皮细胞上,从而导致微循环障碍,加重足部缺血,导致糖尿病足病预后不良^[12~14]。

综上所述,DF 感染是糖尿病严重的并发症,明确感染的严重程度有助于临床治疗,本研究结果提示 CD64 表达可反映 DF 感染的严重程度并提示预后,有良好的应用前景。

参考文献

- Hoffmann JJ. Neutrophil CD64: a diagnostic marker for infection and sepsis[J]. Clin Chem Lab Med, 2009,47(8): 903-916
- Lipsky BA, Berendt AR, Cornia PB, et al. 2012 infectious diseases society of america clinical practice guideline for the diagnosis and treatment of diabetic foot infections[J]. J Am Podiatr Med Assoc, 2013, 103(1): 2-7
- Lavery LA, Armstrong DG, Wunderlich RP. Risk factors for foot infec-

- tions in individuals with diabetes[J]. Diabetes Care, 2006, 29(6): 1288-1293
- 王昱,李杰玉,刘琳等. 糖尿病足患者不同感染指标的临床应用研究[J]. 中华医院感染学杂志, 2014, 16: 4030-4032
- Akinci B, Yener S, Yesil S, et al. Acute phase reactants predict the risk of amputation in diabetic foot infection[J]. J Am Podiatr Med Assoc, 2011, 101(1): 1-6
- 赵荣亚,王鹏华,张靖航,等. 血清降钙素原对糖尿病足感染患者截趾风险的预测价值[J]. 国际内分泌代谢杂志, 2015, 35(6): 370-373
- Li X, Xiao T, Wang Y, et al. Incidence, risk factors for amputation among patients with diabetic foot ulcer in a Chinese tertiary hospital[J]. Diabetes Res Clin Pract, 2011, 93(1): 26-30
- Gros A, Roussel M, Sauvadet E, et al. The sensitivity of neutrophil CD64 expression as a biomarker of bacterial infection is low in critically ill patients[J]. Intensive Care Med, 2012, 38(3): 445-452
- Shi J, Tang J, Chen D. Meta-analysis of diagnostic accuracy of neutrophil CD64 for neonatal sepsis[J]. Ital J Pediatr, 2016, 42(1): 57
- Burgos J, Los-Arcos I, Álvarez de la Sierra D, et al. Determination of neutrophil CD64 expression as a prognostic biomarker in patients with community-acquired pneumonia[J]. Eur J Clin Microbiol Infect Dis, 2016, 35(9): 1411-1446
- Jones AE, Fiechtel JF, Brown MD, et al. Procalcitonin test in the diagnosis of bacteremia a meta-analysis[J]. Ann Emerg Med, 2007, 50(1): 34-41
- Danikas DD, Karakantza M, Theodorou GL, et al. Prognostic value of phagocytic activity of neutrophils and monocytes in sepsis. Correlation to CD64 and CD14 antigen expression[J]. Clin Exp Immunol, 2008, 154(1): 87-97
- Song SH, Kim HK, Park MH, et al. Neutrophil CD64 expression is associated with severity and prognosis of disseminated intravascular coagulation[J]. Thromb Res, 2008, 121(4): 499-507
- He X, Sun X, Wang J, et al. Antibody-enhanced, Fc gamma receptor-mediated endocytosis of Clostridium difficile toxin A[J]. Infect Immun, 2009, 77(6): 2294-2303

(收稿日期:2016-09-25)

(修回日期:2016-10-21)

(上接第 70 页)

- Lawson NC, Burgess JO. Dental ceramics: a current review [J]. Compend Contin Educ Dent, 2014, 35(3): 161-166
- Miyazaki T, Nakamura T. Current status of zirconia restorations [J]. J Prosthodont Res, 2013, 57(4): 236-261
- Shah K, Holloway JA, Denry IL. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP [J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2008, 87(2): 329-336
- Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of zirconia type on its bond strength with different veneer ceramics [J]. J Prosthodont, 2008, 17(5): 401-408
- 黄慧,张富强,孙静,等. 三种稀土氧化物着色剂对氧化钇稳定的四方多晶氧化锆陶瓷性能的影响[J]. 中华口腔医学杂志, 2006, 41(6): 327-330
- Ferrario VF, Sforza C, Zanotti G, et al. Maximal bite forces in healthy young adults are predicted by surface electromyography[J]. J Dent, 2004, 32: 451-457
- Wataha JC. Predicting clinical biological responses to dental materials [J]. Dent Mater, 2012, 28(1): 23-40
- 吴效民,宋世青. VITA 比色板色度分析[J]. 中华口腔医学杂志, 1996, 31(4): 227-229
- Akira H, Lkua I, Satoshi K. Color and translucency of in vivo natural central incisors[J]. J Prosthodont, 2000, 83(4): 418-423

(收稿日期:2016-04-11)

(修回日期:2016-05-02)