

金属烤瓷材料的性能研究

隋丽娜¹, 于立岩¹, 秦晓梅², 张永恒¹

(1.青岛科技大学 材料与环境科学学院, 山东 青岛 266042; 2.东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 为了考察自制金属烤瓷材料的临床应用性, 对自制金属烤瓷粉与国外进口粉体(Vita粉)的粒度、润湿角、热膨胀系数等性能进行了比较与分析。实验结果表明: 自制金属烤瓷粉的粒度较小(平均粒度为5~7 μm), 而且可以通过控制球磨时间制备出所需粒度的金属烤瓷材料。微量添加剂 V₂O₅、MnO₂ 不仅可以改善金属烤瓷粉的粉体颜色, 而且提高了瓷粉与金属基底间的润湿性。在同样的实验条件下, 自制金属烤瓷粉与 Vita 粉具有相同的热性能; 而且完全能够与金属基底相匹配, 满足临床对金属烤瓷材料的热膨胀系数的要求。

关键词: 金属烤瓷材料; 粒度; 润湿角; 热膨胀系数

中图分类号: R 783.1 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2005)05-0016-04

Research on Properties of Porcelain-fused-to-metal Materials

SU Lina¹, YU Liyan¹, QIN Xiaomei², ZHANG Yongheng¹

(1. School of Material and Environmental Science, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042; 2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The particle size, wetting angle, thermal expansion coefficient are compared and analyzed between the self-made porcelain-fused-to-metal powder and importable porcelain (Vita powder) in order to investigate the clinical feasibility of the self-made porcelain. The results show that the average particle size of self-made powder are 5~7 μm, adjusting the ball milling time can control the particle size of the porcelain-fused-to-metal materials. Trace color additives can not only refine the color but also improve the wetting between the ceramics powder and the metal substrate. At the same condition, self-made powder have similar thermal expansion coefficient with the Vita powder, leading to a good match with the metal substrate required by clinical application.

Key words: porcelain-fused-to-metal materials; particle size; wetting angle; thermal expansion coefficient

金属烤瓷材料, 又称为金属烤瓷粉, 在口腔临床修复时, 为了克服单纯烤瓷材料本身强度不足、脆性大的缺点, 在金属冠核表面熔附上一种性能相匹配的瓷料, 这种瓷料就称为金属烤瓷材料, 这种修复技术, 称为烤瓷熔附金属(简称

PFM)工艺, 制作的修复体称为金属烤瓷修复体^[1]。由于此种修复体兼有陶瓷和金属的优点, 因此, 目前已普遍应用于牙体缺损、缺失等的修复。国内早在80年代初就开始进行该瓷粉的研究^[2], 但至今尚未形成正式的系列产品, 而且试制品的色泽、粒度、热膨胀系数等方面与国外同类产品相比还存在较大差距。本论文中对自制金属烤瓷粉的粒度、润湿角、热膨胀系数等性能进行了研究, 考察自制金属烤瓷材料的临床应用的可能性。

1 实验

1.1 粉体制备

根据相关资料^[1], 确定瓷粉的基础组成, 并进行适当的调整, 得到瓷粉的系列成分 L₁、L₂、L₃、L₄、L₅、K₁, 如表1所示。

原料的主要成分高纯钾长石(K₂O·Al₂O₃·6SiO₂)是由矿石提纯制备的高纯粉末, 杂质均为本材料所必须添加的其它元素。该粉末为国产, 价格低廉且质量稳定。高纯钾长石的成分含量如表2所示。

表1 瓷粉的成分含量 %

	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	K ₁	542(德国粉)
SiO ₂	52.52	52.52	52.52	52.52	52.52	67.7	51.80
Al ₂ O ₃	17.05	17.05	17.05	17.05	17.05	5.2	17.00
K ₂ O	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	4.2	9.05
Na ₂ O	7.35	7.35	7.35	7.35	7.35	8.3	7.19
BaO	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30		
CaO	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25		1.43
ZrO ₂	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.05	
TiO ₂	4.00	4.00	4.00	4.00	7.95	1.05	0.45
Li ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	2.1	0.19
SnO ₂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		0.8
B ₂ O ₃		10.00	10.00	10.00	10.00	10.4	6.18
Fe ₂ O ₃		1.00					
Cr ₂ O ₃			1.00				
V ₂ O ₅	1.00						
MnO ₂				1.00			

收稿日期: 2004-11-14

第一作者简介: 隋丽娜(1976-), 女, 助教, 硕士。

表 1 瓷粉的成分含量

成分	含量 /%	成分	含量 /%
SiO ₂	67± 1	K ₂ O	11± 0.5
Al ₂ O ₃	18.5± 0.5	Na ₂ O	3± 0.5
Fe ₂ O ₃	0.15	TiO ₂	0.03

在高纯钾长石中添加一定量的 Na₂CO₃、K₂CO₃、Li₂CO₃、H₃BO₃、CaCO₃、SnO₂ 等, 以上试剂均为分析纯试剂。使用电子天平对原料进行精确称量。将精确称量的原料首先倒入研钵中研磨, 然后倒入玻璃瓶中, 封口, 机械混合 12 h, 使其混合均匀。将混合均匀的原料倒入刚玉坩锅中, 放进二硅化钼炉中。首先以 300 °C/h 的速度升温至 1 000 °C, 保温 1 h, 使 Na₂CO₃、CaCO₃、K₂CO₃、Li₂CO₃、H₃BO₃ 等成分分解, 并排出 CO₂ 和水蒸气。继续升温至 1 450~1 500 °C, 保温 2 h, 使其充分熔化, 高温出炉, 浇注于去离子水中(水淬), 使熔融液体在极高的冷却速度下形成玻璃, 并由于极大的热应力而炸裂成碎玻璃, 使其易于粉碎。将玻璃粉末与二氧化锆球(质量比 4:1 或 6:1)放入球磨罐中, 装球量约为球磨罐容量的一半, 同时采用直径为 6、10 mm 的二氧化锆球, 两者质量比为 1:1, 倒入无水乙醇, 量约刚漫过球料为准。在球磨机上进行不同时间的球磨, 得到一定粒度的粉末。将球磨后的粉体与无水乙醇的混合体倒入玻璃皿中, 在 60 °C 的干燥箱中干燥 12 h, 得到所需粉体, 待用。

1.2 检测方法

1.2.1 粒度的测定

分别取少量自制瓷粉 L₄、K₁ 以及德国 542 粉(Vita 粉), 在激光粒度仪上测量粉末的粒度。

1.2.2 润湿角的测量

本研究测定了不同粉体对于镍基合金的润湿角。分别取出少量不同成分的粉末与粘结剂混和后, 用特制的模具压制成高约为 2 mm, 半径为 1 mm 的试样, 放在镍基合金的薄片上(长约 8 cm, 宽为 1 cm), 然后放入炉中, 以 3 °C/min 的速度升温。当温度升到 960 °C 时保温 30 min, 然后冷却。通过照相、计算来测量润湿角。

1.2.3 热膨胀系数的测定

本研究分别测量了 542 和 L1 两种成分粉体的热膨胀系数。

2 结果与讨论

2.1 粉末的粒度分析

瓷粉的颗粒大小对瓷修复体烧结时的收缩、构筑的难易、烧结温度和最终的颜色都有影响。因此, 粒度调整必须慎重进行, 而且还要考虑到以上几点的影响, 将 60 μm 以下的颗粒按不同比例混合在一起。另外, 粒度的分布与瓷的种类也有关系, 与透明瓷粉相比, 遮色瓷的颗粒应该更加微细。

本实验采用激光法分别测量了自制遮色瓷粉 L₄、透明瓷粉 K₁ 及德国 542 粉的粉体粒度, 具体结论见表 3 及图 1。

表 3 不同成分的粉体粒度分布范围 %

粒度 /μm	L ₄	542	K ₁
10 以下	72	65	43
10~19	17	21	32
20~29	6	8	15
30~40	5	6	10

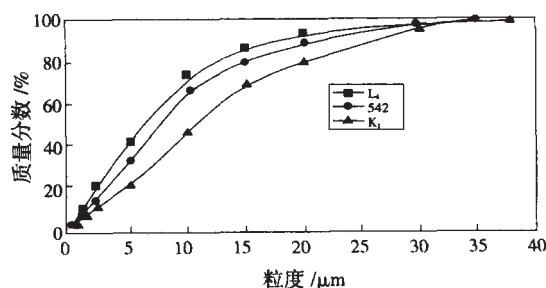


图 1 粒度分析

由表 3 及图 1 可以看出, 遮色瓷 L₄ 的粉体粒度在 10 μm 以下的约占 72%, 542 粉约占 65%。透明瓷粉 K₁ 的粉体粒度在 10 μm 以下的约占 43%, 而在资料^[1]中, 透明瓷粉的粉体粒度在 10 μm 以下的约占 30%; K₁ 的粉体粒度在 10~19 μm 之间的约占 32%, 而资料^[1]中透明瓷粉的粉体粒度在 10~19 μm 之间的约占 23%, 自制粉体的粒度小于资料^[1]中的粉体粒度。由此可以说明自制粉体在粒度方面完全可以达到要求, 并且能够根据不同的用途进行控制, 使其粒度达到与国外相符的水平。

金属烤瓷粉中细粉越多, 调和起来粘度越大, 震动时吸水越少, 对构筑诸如桥一类较大型修复体时, 因局部不易干燥而有利于操作。另外, 细粉的表面面积大, 因此薄层构筑也可以遮盖住金属的颜色。正是利用这一点在遮色瓷中采用了较多的细粉。但另一方

面,粉体的粒度不宜过细,因为对牙冠色瓷来说,细粉多容易导致粘度过大,使成型困难,震动时易发生塌陷,从而需要反复成型、震动。因此,透明瓷中不要加入过多的细粉。

2.2 成分对润湿角的影响

图 2 是 960℃ 时部分遮色瓷粉体与镍基合金的润湿情况。其中德国 542 瓷粉的润湿角为 32°;其它 5 种为自制遮色瓷粉体, L₁ 的润湿角最小,约为 25°; L₄ 次之,约为 45°;而 L₂ 的润湿角约为 60°; L₃ 和 L₅ 基本不润湿。分析粉体的成分,5 种瓷粉的基础成分一致,差别在于添加剂(着色剂)不同。L₁ 中含有微量的 V₂O₅, L₄ 中添加的着色剂是 MnO₂,而 L₂、L₃、L₅ 中的氧化物分别为微量的 Fe₂O₃、Cr₂O₃ 和过量的 TiO₂。实验结果表明,微量添加剂对瓷粉和金属基底间的润湿性起到了重要的作用。当加入微量元素 V、Mn 的氧化物时,样品的润湿性较好,而加入 Fe、Cr 和较多的 Ti 的氧化物时,润湿性不好。综合分析,自制粉体完全可以通过调整微量元素的种类和数量,达到金瓷结合的最佳状态。

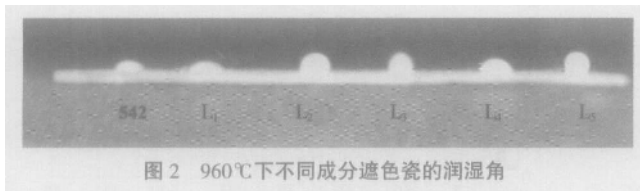


图 2 960℃ 下不同成分遮色瓷的润湿角

2.3 影响润湿性的其它因素

影响润湿性的因素还取决于液体状态、陶瓷的粘度和金属表面粗糙度、清洁度等。为了使熔融后的烤瓷材料能与金属基底形成良好的结合,烤瓷与金属的结合界面必须保持良好的润湿状态,这样,就要求金属表面极度清洁和光滑,要求烤瓷熔融时具有良好的流动性,获得良好的润湿界面,使烤瓷牢固地熔附在金属表面上,从而使两者良好的结合。

2.4 微量添加剂对粉体颜色的影响

自然牙的颜色从明亮的黄白色到深黄褐色,分布范围极其广泛。牙列中,中切牙、侧切牙和尖牙等,位置不同颜色也随之而异。同时,牙色随年龄的变化也会变化,年龄由青少年到老人,牙色则从明亮黄白色变成较暗的黄褐色。因此对金属烤瓷粉体的颜色有极其严格的要求,本论文研究了四种添加剂对粉体颜色的影响。

若在粉体中加入较大比例的着色剂,则粉体的颜色较深,与自然牙的颜色差距较大。因此在实验

过程中,对 L₁、L₂、L₃、L₄ 系列的烤瓷粉中分别对应加入微量(1%)的 Fe₂O₃、Cr₂O₃、V₂O₅、MnO₂。当在粉末中加入不同种类的添加剂时,粉体的颜色如表 4 所示。

表 4 添加剂与颜色

微量添加剂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂
颜色	淡黄色	褐红色	淡绿色	棕黑色

2.5 热膨胀系数的测定

热膨胀系数在金属烤瓷材料与金属基底的匹配中占主要地位。由于金属烤瓷材料的热膨胀系数直接影响修复体的制备和使用寿命^[1],因此成为表征烤瓷粉体性能的重要参数之一。另外,金属烤瓷材料的热膨胀系数直接影响铸造修复体的制备。若两者的热膨胀系数相差过大,则会造成金属烤瓷材料基体的开裂和剥落,持续下去会引起各种口腔疾病,并且大大影响美观性。当两者的热膨胀系数接近或相同时,界面稳定,结合良好,但实际上这种状态往往难以达到。所以,在一般情况下,烤瓷的热膨胀系数均稍微小于金属的热膨胀系数,若二者之差在 $0.9 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ 范围内就最为理想^[4]。

本实验测量了德国 542 瓷粉和 L₁ 两种不同成分的热膨胀系数。热膨胀系数曲线如图 3 所示。

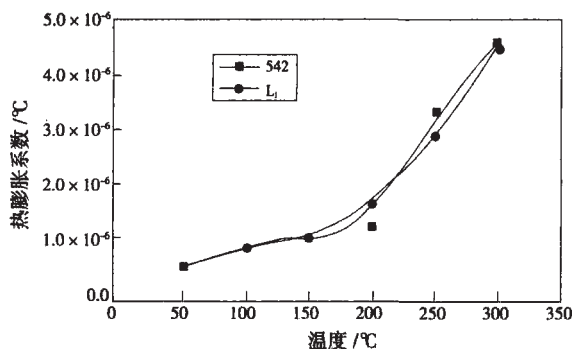


图 3 热膨胀系数曲线

由图 3 中可以看出,542 粉与 L₁ 的热膨胀系数都是随着温度的升高而逐渐增大的,在 50~150 °C 之间时,热膨胀系数变化不大,并且两种粉体的热膨胀系数基本一致,从 150 °C 开始,热膨胀系数随着温度的升高迅速上升,但二者的差别不是很大,在 300 °C 时,二者的热膨胀系数基本上一致,大约为 $4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

3 结 论

(1) 自制金属烤瓷粉的粒度较小(平均粒

度为 5~7 μm), 并且可以通过调整球磨时间, 来控制瓷粉的粒度, 使其符合不同的用途要求。

(2) 微量添加剂不仅可以改善金属烤瓷粉的粉体颜色, 而且对提高瓷粉与金属基底间的润湿性起到了重要的作用。当加入微量的 V_2O_5 、 MnO_2 时, 样品的润湿性较好; 而加入 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及较多的 TiO_2 时, 润湿性降低。由此说明, 自制粉体完全可以通过调整微量元素的种类和数量, 达到金瓷结合的最佳状态。

(3) 自制金属烤瓷粉与 Vita 粉在同样的实验条件下测得具有相同的热性能, 完全能够与金属基底相匹配, 满足临床对金属烤瓷材料的热膨胀系数的要求, 降低了由于热膨胀系数的不同而造成崩瓷的可能性。

参考文献 Reference):

- [1] 陈吉华. 现代临床金属烤瓷修复学[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1998.
CHEN Ji-hua. Porcelain-Fused-to-Metal Restoration in Modern Clinic [M]. Shanxi Science and Technology Press, 1998. (in Chinese)
- [2] 马轩祥. 我国瓷修复的问题与展望[J]. 中华口腔医学杂志, 1999, 34(5): 261-263.
MA Xuanxiang. Question and prospect of Chinese porcelain restoration [J]. Chinese Journal of Stomatology, 1999, 34(5): 261-263. (in Chinese)
- [3] 王 晨, 王贻宁. 制作金瓷修复体过程中影响金瓷结合强度的因素[J]. 口腔材料器械杂志, 2001, 10(2): 90-93.
WANG Sheng, WANG Yi-ning. The factors of affecting bonding strength of metal-porcelain in making porcelain-fused-to-metal [J]. Chinese Journal of Dental Materials and Devices, 2001, 10(2): 90-93. (in Chinese)
- [4] 白天玺. 现代口腔烤瓷铸造支架修复学[M]. 北京: 人民军医出版社, 2000.
BAI Tian-xi. Casting Frameworks Restoration of Porcelain in Modern Stomatology [M]. Beijing: People's Military Medical Press, 2000. (in Chinese)

欢迎订阅《粮食与饲料工业》(月刊)

邮发代号: 38-151

《粮食与饲料工业》是由国家粮食局主管, 国家粮食储备局武汉科学研究设计院主办, 全国唯一集粮食与饲料于一刊的综合性科技期刊。本刊系第二届国家期刊奖百种重点期刊、中文核心期刊、中国科技论文统计源期刊、国内贸易部优秀科技期刊、湖北省优秀期刊、中国期刊网全文收录期刊、中国学术期刊光盘版全文收录期刊《中国核心期刊(遴选)数据库》收录期刊《中国学术期刊(光盘版)检索与评价数据规范》执行优秀期刊、英国《食品科技文摘》(FSTA) 固定收录源刊。

本刊历史悠久, 创刊于 1972 年。覆盖面广, 涵盖粮食、饲料、轻工、食品、化工、商检、农垦、军需等行业, 以及相关科研、设计、工程、教学、加工、仓储、检测等部门。选题新颖、内容详实、资料权威、信息量大、编辑规范、印刷精美、诚信服务、贴近读者是本刊的最大特色。一册在手, 可使您纵览行业风云, 洞察科技进步, 了解最新行情, 把握最佳商机。

主要报道内容: 粮食、饲料及粮油食品方面的技术、成果、研究报告、学术论文、综合评述、国内外行业动态、市场信息、专题报道等。

主要栏目: 小麦制粉、稻谷碾米、粮食流通与仓储、粮油食品及深加工、饲料加工、饲料资源开发利用、饲料添加剂、饲料及饲养、环保及通风除尘、检测分析、企业论坛、世界之窗、博采(信息)等。

常年为各类相关企业、事业单位发布广告。

本刊为月刊, 每期定价 5.00 元, 全年 12 期 60 元(含邮费)。读者可到当地邮局订阅, 也可将款汇至《粮食与饲料工业》编辑部订阅或补订。

编辑部地址: 湖北省武汉市卓刀泉南路 3 号

邮编: 430079

联系电话: 027-50657638 50657739 87406138

传真: 027-87803774

E-mail: bsysgy@public.wh.hb.cn

http://www.wanfangdata.com.cn

《粮食流通技术》是国家粮食局主管, 国家粮食储备局郑州科学研究设计院主办的全国唯一一份涵盖粮食储存、加工、运输全过程的行业权威科学技术性期刊。旨在及时准确地宣传党和国家有关粮食流通的方针政策 and 法律法规; 广泛报道国内外粮食流通行业的新技术、新成果; 全面反映粮食流通行业的发展现状; 深入探讨粮食流通行业的发展趋势和发展动向; 是一本融可读性、实用性、技术性和服务性为一体的粮食流通行业的综合性期刊。本刊为河南省优秀科技期刊《中国学术期刊检索与评价数据规范》执行优秀期刊; 是《中国学术期刊(光盘版)》《中国期刊网》和科技部《万方数据-数字化期刊群数据库》全文收录期刊; 是《中国核心期刊(遴选)数据库》《中国学术期刊评价数据库》和《中文科技期刊数据库》的来源期刊。

《粮食流通技术》杂志面向全国各地的大中型粮库、油厂、面粉厂和饲料厂发行, 得到全国各地广大读者朋友的支持、认可和厚爱。杂志现辟有粮食流通专论、工程设计、工艺设备、粮食储藏、制粉工业、饲料工业和食品加工等栏目, 内容丰富详实、新颖实用, 是粮食、食品、油脂、饲料等行业研究、设计、生产、制造、管理和教育等有关人员及大中专院校学生的得力助手和理想读物, 是广大读者朋友学习、交流、收藏的理想媒体。

《粮食流通技术》杂志为大 16 开本, 双月刊, 内容丰富, 印刷精美。国内外公开发行, 国内统一刊号 CN41-1241/TS, 国际标准刊号 ISSN1007-3582, 邮发代号: 36-53。每期定价 10 元, 全年定价 60 元(免邮费)。欢迎广大读者订阅, 来稿和联系刊登广告事宜。

联系地址: 河南省郑州市南阳路 153 号 450053)

联系电话: 0371-63731409, 63753609 传真: 0371-63721015

E-mail: bsysgy@periodicals.net.cn

把握行业脉搏 浓缩技术精华 满足读者需求 指导企业生产

欢迎订阅 2006 年《粮食流通技术》杂志

邮发代号: 36-53