复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 36 卷 第 3 期 3 月 2019 年
Vol. 36 No. 3 Mar 2019

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20180530.008

多层陶瓷结构 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的制备及性能

李皓鹏[1]，李宁*[1]，颜家振[1]，周亚男[1]，魏维[2]

（1. 四川大学 制造科学与工程学院，成都 610065；2. 四川大学 空天科学与工程学院，成都 610065）

摘　要： 为更好地实现口腔修复体的美学修复效果，采用掺杂不同含量 Fe_2O_3（0.01wt%～0.09wt%）和 Al_2O_3（0.1wt%）的 3 mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2（3Y-TZP）粉体为原料，经过铺粉、压制、烧结等工艺制得色度渐变的多层陶瓷结构 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷。对该梯度复合陶瓷的色度分布、烧结性能和力学性能进行检测，同时研究了 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的掺杂对 3Y-TZP 陶瓷组织和性能的影响。结果表明，制得的 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷色度由红黄向白色沿成分变化方向呈梯度变化，与天然牙齿色度分布规律一致；力学性能呈梯度变化并从无色端到有色端逐渐降低，但仍满足牙科使用需求（≥800 MPa）；在无色瓷层中掺杂微量 Al_2O_3（0.1wt%）可以改善 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的烧结性能，避免在预烧结过程中发生开裂。微量 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的掺杂会促进其在烧结过程中的致密化及晶粒长大；微量 Fe_2O_3（0.01wt%）和 Al_2O_3（0.1wt%）的掺杂有助于提高 3Y-TZP 陶瓷的挠曲强度，然而随着 Fe_2O_3 掺杂量的继续增多（≤0.09wt%）挠曲强度降低。

关键词： 梯度复合陶瓷；多层陶瓷结构；Y-TZP；Fe_2O_3；Al_2O_3；口腔修复材料

中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2019)03-0685-08

Preparation and properties of Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP gradient composite ceramics with multilayer ceramic structure

LI Haopeng[1], LI Ning*[1], YAN Jiazhen[1], ZHOU Yanan[1], WEI Wei[2]

(1. School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. School of Aeronautics and Astronautics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to achieve a better close shade of artificial restoration match with natural dentition, a color-gradient 3 mol% Y_2O_3-stabilized ZrO_2 (3Y-TZP) ceramics for dental restoration was prepared by forming and sintering process with powders of Fe_2O_3 (0.01wt%－0.09wt%)-Al_2O_3 (0.1wt%)/3Y-TZP as the raw materials. Their colorimetric characterization, sintering performance, and mechanical properties were tested, and the effect of Fe_2O_3 and Al_2O_3 on 3Y-TZP ceramics was studied. The results show that the color of the gradient Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP changing from saffron yellow to white gradually, which matches with the natural dentition. In addition, the doping of trace Al_2O_3 (0.1wt%) on uncolored porcelain layer can avoid the cracking between porcelain layers during the presintering process. The flexural strength changes of gradient and can meet the need of dental restoration (≥800 MPa). The doping of trace Fe_2O_3 (0.01wt%) and Al_2O_3 (0.1wt%) can improve the densification and grain growth during the sintering process. And the doping of trace Fe_2O_3 (0.01wt%) and Al_2O_3 (0.1wt%) in 3Y-TZP can increase the flexural strength of the Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP, but the flexural strength decreases when more Fe_2O_3 is doped (≤0.09wt%) in 3Y-TZP.

Keywords: gradient composite ceramics; multilayer ceramic structure; Y-TZP; Fe_2O_3; Al_2O_3; dental prosthetic material

收稿日期： 2018-03-29；**录用日期：** 2018-05-10；**网络出版时间：** 2018-05-31　11:44
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180530.008
基金项目： 科技型中小企业技术创新资金（15CXZJ0177）
通讯作者： 李宁，博士，教授，博士生导师，研究方向为生物医用材料　E-mail：lining@scu.edu.cn

引用格式： 李皓鹏，李宁，颜家振，等. 多层陶瓷结构 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的制备及性能[J]. 复合材料学报，2019，36(3)：685-692.
LI Haopeng, LI Ning, YAN Jiazhen, et al. Preparation and properties of Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP gradient composite ceramics with multilayer ceramic structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 685-692 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

随着口腔修复学的不断发展，人们对口腔修复材料的美学性能、力学性能和生物相容性也提出了更高的要求。3 mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2(3Y-TZP)以其出色的物化性能及良好的生物相容性，成为理想的牙科修复材料[1-2]。3Y-TZP 陶瓷具有独特的相变增韧机制，抗弯强度高达 800～1 200 MPa[2-3]。适用于口腔冠桥和长桥的修复，成为义齿修复材料的研究热点[4]。人类的天然牙齿从颈部到切端呈现由红黄色到白色的色度梯度变化[5]，为达到良好的美学修复效果，牙科修复体的色度分布应该与天然牙齿尽可能接近，而纯 3Y-TZP 陶瓷呈单一的白垩色[6]，其表面必须烧结饰面瓷才能达到满意的色度学修复效果，但是烤瓷会降低口腔修复体的力学性能和半透性。如果氧化锆基底瓷具有同牙本质一样的色度分布，不仅可以降低饰面瓷厚度、减少备牙量，还可以提高口腔修复体的可靠性[7]。向 3Y-TZP 中掺杂微量带色金属氧化物着色剂[8-9]，可以改变氧化锆陶瓷的颜色，常用的氧化物有 Fe_2O_3、Pr_2O_3、Er_2O_3 等[10-14]。Fe_2O_3 的掺杂可以获得红黄色氧化锆[12]，然而单一着色的氧化锆无法满足色度渐变的效果。因此，具有色度梯度变化的牙科用 3Y-TZP 陶瓷的研究成为新兴热点。

王鸿娟等[15]将 3 mol% 3Y-TZP 和氧化钇稳定的部分稳定氧化锆(Y-PSZ)按照一定质量比干压后等静压处理，再经过烧结，得到透光率梯度变化的氧化锆材料，该材料可满足前牙切端对材料透光性的要求。刘谋山[16]用染色液浸染 3Y-TZP 瓷块坯体，利用瓷块的多孔结构和毛细现象获得了均匀渐变着色的氧化锆材料。张成涛等[17]发明了一种三层结构的色度梯度变化的氧化锆材料，然而，低价金属氧化物着色剂不仅会改变 3Y-TZP 陶瓷色度，还会对其烧结性能和力学性能产生影响[18]，在渐变色 3Y-TZP 陶瓷的实际生产中，存在着由于瓷层之间的性能差异导致预烧结后开裂等问题。而目前尚未发现关于梯度 3Y-TZP 陶瓷材料瓷层性能差异研究的公开报道。

本实验选用掺杂不同含量 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的几种 3Y-TZP 粉体作为原料，采用铺粉、压制、烧结等工艺制得一种色度渐变的梯度复合陶瓷，并对其烧结性能及瓷层之间性能差异进行了研究。不仅如此，本实验还研究了采用共沉淀法掺杂微量 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 对 3Y-TZP 陶瓷组织和性能的影响，并通过在无色瓷层中掺杂与 Fe_2O_3 对 3Y-TZP 性能和组织影响相近的 Al_2O_3 来减小瓷层之间的性能差异以改善梯度陶瓷的烧结性能，从而制备出更美观、适用的牙科梯度复合陶瓷材料。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

实验所用 3Y-TZP 粉体原料系委托广东东方锆业科技股份有限公司生产，采用共沉淀法向 3Y-TZP 氧化锆粉体中掺杂不同含量 Fe_2O_3(0.01wt%～0.09wt%)的五种 Fe_2O_3/3Y-TZP 粉体(FY001、FY003、FY004、FY006、FY009)和含(0.10wt%)及不含 Al_2O_3 得到的两种 Al_2O_3/3Y-TZP(AY010 和 AY000)粉体，其中粉体的化学组成和物理参数见表 1。

1.2　Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度陶瓷的制备

按照与天然牙齿由颈部到切断的色度分布相匹配的设计原则，3Y-TZP 梯度复合陶瓷分为 6 个梯度，模仿天然牙齿从颈部到切端的色度变化，每层厚度为 2 mm，总厚度为 12 mm(终烧结后厚度为

表 1　各陶瓷层 Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0～0.09wt%)/3mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2(3Y-TZP)粉体的成分和物理参数

Table 1　Composition and physical parameters of Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0－0.09wt%)/3mol% Y_2O_3-stabilized-ZrO_2(3Y-TZP) powders

Powders	Group	Mass fraction/wt%					Powder parameters	
		ZrO_2	HfO_2	Y_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	D50/μm	BET/($m^2 \cdot g^{-1}$)
3Y-TZP	AY000	91.8210	2.2235	5.7793	≤0.02	≤0.02	0.397	11.6
Al_2O_3(0.1wt%)/3Y-TZP	AY010	91.7430	2.1478	5.7745	≤0.02	0.0981	0.415	11.3
Fe_2O_3(0.01wt%)/3Y-TZP	FY001	91.7926	2.1613	5.8476	≤0.02	≤0.02	0.438	11.3
Fe_2O_3(0.03wt%)/3Y-TZP	FY003	88.9399	2.1379	5.7690	0.0323	≤0.02	0.428	11.4
Fe_2O_3(0.04wt%)/3Y-TZP	FY004	90.9745	2.1486	5.7583	0.0421	≤0.02	0.419	11.4
Fe_2O_3(0.06wt%)/3Y-TZP	FY006	91.8681	2.1705	5.7668	0.0594	≤0.02	0.422	11.2
Fe_2O_3(0.09wt%)/3Y-TZP	FY009	91.7510	2.1821	5.8250	0.0943	≤0.02	0.430	11.4

Notes：D50—Median particle diameter；BET—Specific surface area determined by BET method.

http://fhcxb.buaa.edu.cn

10 mm)梯度复合瓷块共分为三组，实验组、对照组和空白组。实验组由无色层 AY010 和带色层 FY001、FY003、FY004、FY006、FY009 六种粉体依次混合压制得到；对照组由未掺杂 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的无色层 AY000 和带色层 FY001、FY003、FY004、FY006、FY009 六种粉体依次混合压制得到；空白组则是各陶瓷层都选用未掺杂 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的 3Y-TZP 粉体并采用相同的工艺压制得到。

具体制备工艺如下：将 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷各陶瓷层的粉体原料依次等量称取 30 g 在刚模中铺粉，以 20 MPa 的压强干压成型。然后在冷等静压机(LDJ150/300-300，China)中以 200 MPa 的压力压制得半径为 95 mm、厚度为 12 mm的圆盘生坯，各陶瓷层厚度约为 2 mm。将生坯放入箱式电阻炉(SX2-20-10)中以 1℃/min 的升温速率升温至 1 020℃，保温 2 h 后随炉冷却，得到可切削加工的预烧结氧化锆坯体。将瓷块按照检测需求尺寸切削加工成试样，并在结晶炉(ZSF-3F)中以 5℃/min 的升温速率加热到 1 520℃，并保温 2 h 后随炉冷却，进行终烧结。

1.3 测试与表征

对照组坯体开裂的上下端分别打磨成尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm 的试样，采用阿基米德排水法测量其表观密度。采用准 D65 光源的色差仪(CR-10，China)在黑色背景下，对实验组的 3Y-TZP 梯度陶瓷试样沿瓷层变化方向每间隔 0.2 mm 测量其色度，试样尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm。采用国际照明委员会(CIE)推荐的 1976-$L^*a^*b^*$ 色度系统[19]，其中 L^* 为明度指数，a^*（绿-红）、b^*（蓝-黄）是色品坐标，c^* 为彩度，h^* 为色相角对各陶瓷层的七种粉体分别按上述工艺制样，尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm。采用 X 射线衍射仪(X' Pert PRO MPD，Holland)分析各陶瓷层的相组成。将试样打磨、抛光，并在 1 400℃热蚀 30 min，采用场发射扫描电子显微镜（INSPECTF，Holland)观察 3Y-TZP 梯度陶瓷的显微形貌，并用截线法对晶粒尺寸进行计算，采用 EDS 分析成分。采用热膨胀系数仪(DIL 402C，Germany)测定氧化锆生坯在 30～1 400℃烧结升温过程中尺寸线收缩率随温度的变化曲线，试样尺寸为 5 mm×5 mm×30 mm，升温速率为 10℃/min。将实验组和空白组的陶瓷坯体沿厚度方向每间隔 2 mm 共取 6 组条状试样，试样尺寸为 3 mm×2 mm×24 mm，按照国际标准 ISO 6872：2015[20]进行三点弯曲强度测试，压头下降速率为 1 mm/min，跨距为 18 mm。

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度陶瓷的烧结性能

图 1 是对照组、实验组和空白组在预烧结后的坯体。可以看出，在与烧结过程中对照组在 AY000 层和 FY001 层之间的位置发生了明显的开裂现象，烧结性能差；实验组和空白组未出现开裂，烧结性能良好。对对照组坯体开裂位置上层和下层取样，测量密度，上层表观密度为 4.4102 g/cm^3±0.0081 g/cm^3，下层表观密度为 4.5152 g/cm^3±0.0266 g/cm^3，其差异具有统计学意义(P≤0.001)，表明对照组坯体的 AY000 和 FY001 陶瓷层在预烧结过程中致密化程度产生了差异从而导致坯体开裂。

图 2(a)为 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的各陶瓷层在烧结过程中的收缩率曲线。氧化锆陶瓷的烧结为固相烧结，分为烧结前期、烧结中期和烧结后期[21]。烧结前期主要是烧结颈的形成，该阶段陶瓷几乎不发生收缩。可以看出，低于 900℃各陶瓷层几乎不发生收缩，这一阶段为烧结前期。而随着温度继续升高，烧结颈长大，大量气孔排出，进入烧结中期，颗粒的间距逐渐缩小，开始发生收缩。七种 3Y-TZP 陶瓷在 900～1 200℃温

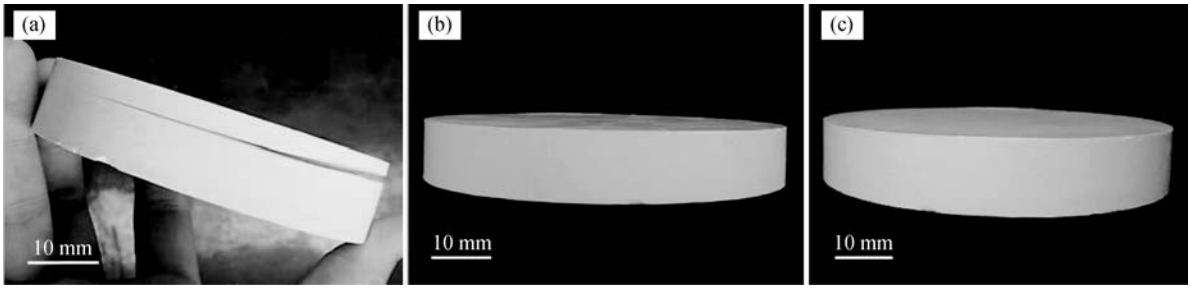

图 1 对照组(a)、实验组(b)和空白组(c)预烧结后坯体

Fig. 1 Performance of control group (a), experimental group (b) and blank group (c) after presintering process

http://fhclxb.buaa.edu.cn

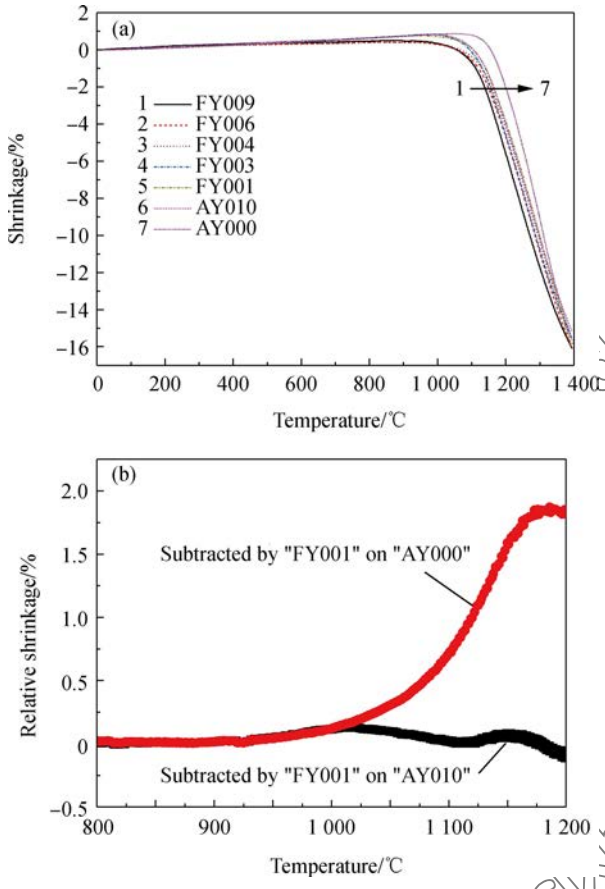

图 2　Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0～0.09wt%)/3Y-TZP 梯度复合陶瓷各陶瓷层的收缩率和相对收缩率曲线

Fig. 2　Temperature dependence of shrinkage and relative shrinkage curves of Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0－0.09wt%)/3Y-TZP gradient composite ceramics

度段开始发生收缩，即进入烧结中期。掺杂微量 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的试样收缩起始温度更低，且随着 Fe_2O_3 含量增多，收缩温度降低。从上述现象可以得出，掺杂微量 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 会显著加快 3Y-TZP 陶瓷在烧结过程中的收缩，并降低收缩起始温度。

图 2(b)为 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的 AY000 层和 AY001 层相对 FY001 层的相对收缩率曲线，表示在烧结过程中 AY000 和 AY010 与 FY001 层收缩率的差值。可以看出，烧结温度低于 1 000℃时，两条曲线的差异很小，且几乎为 0；当温度高于 1 000℃后，AY000 和 FY001 试样的收缩率差值开始明显大于 AY010 组的收缩率差值即 AY000 与 FY001 的致密化程度产生了较大差异。

在预烧结过程中，升温和保温时间更长，当温度高于 1 000℃后，由于 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 都具有促进烧结致密化的作用，AY000 层和 FY001 层的收缩率差异明显大于 AY010 层与 FY001 层的收缩率差异，导致内部陶瓷层之间产生更大的剪切应力。因此，对照组中的陶瓷层间开裂是由于在预烧结过程中 AY000 层和 FY001 层的烧结性不同导致收缩差异大，产生较大剪切应力而发生开裂。而实验组的 AY010 层中 Al_2O_3 的掺杂减轻了无色层和带色层在烧结过程中的致密化差异，大大减轻了收缩的差异，因此，实验组瓷块未发生开裂现象。

2.2　Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的微观结构和相组成

图 3 为 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷各陶瓷层的 XRD 图谱。可知，其主要衍射峰的位置与四方相 ZrO_2 的标准衍射峰吻合，说明掺杂 0～0.09wt%的 Fe_2O_3 和 0.1wt%的 Al_2O_3 并没有改变 3Y-TZP 陶瓷的相结构，其组织仍为单一的四方相结构。

图 4 为 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷各陶瓷层的 SEM 图像。可以看出，室温下 3Y-TZP 的显微组织为粒径分布均匀的等轴晶。随着 Fe_2O_3 掺杂量的增多，晶粒尺寸有增大趋势，并且在 FY003、FY006 和 FY009 中出现明显的晶粒异常长大，即二次再结晶现象[22]。

图 5 是 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷各陶瓷层的平均晶粒尺寸。可知，各瓷层试样的平均晶粒尺寸在 0.3～0.5 μm 间分布，随着 Fe_2O_3 掺杂量的增多，晶粒尺寸呈增大趋势；Al_2O_3 的掺杂也会促进晶粒长大，但其促进效果小于 Fe_2O_3，且未

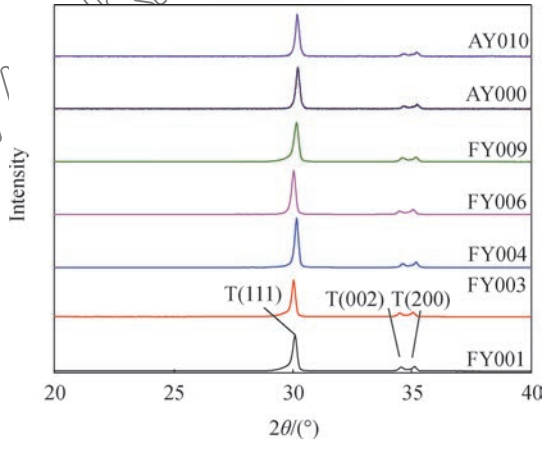

图 3　1 520℃烧结 2 h 的 Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0～0.09wt%)/3Y-TZP 梯度复合陶瓷各陶瓷层 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0－0.09wt%)/3Y-TZP gradient composite ceramics sintered at 1 520℃ for 2 h

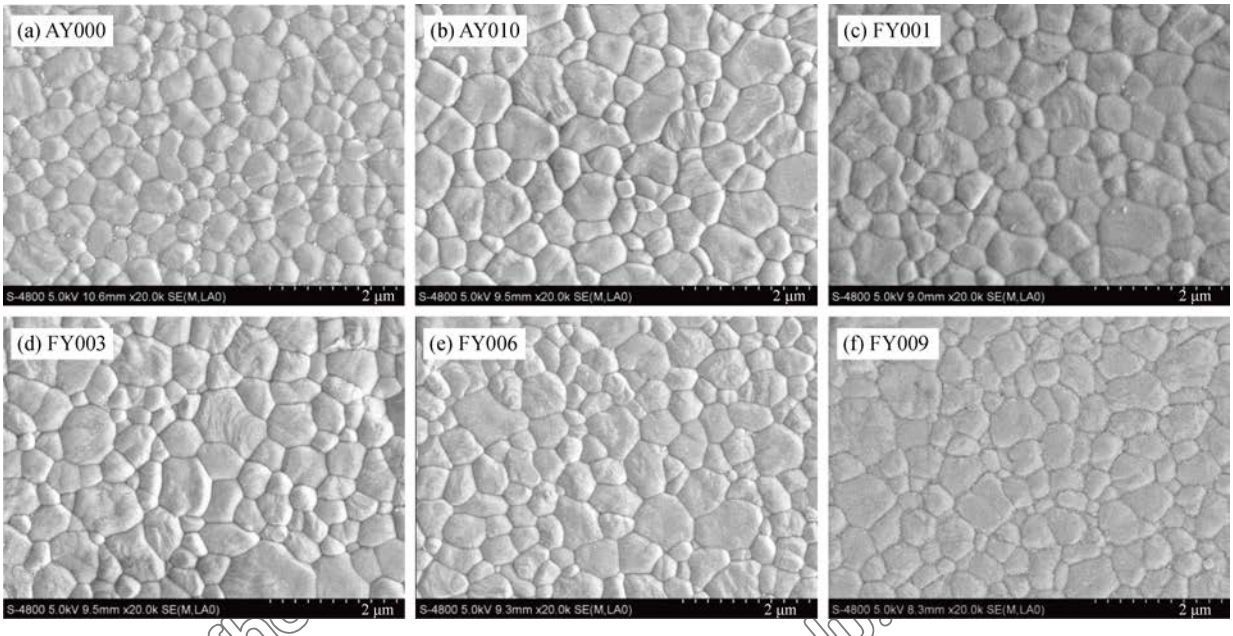

图 4　Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0～0.09wt%)/3Y-TZP 梯度复合陶瓷 1 520℃烧结 2 h 后各陶瓷层的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0－0.09wt%)/3Y-TZP gradient composite ceramics sintered at 1 520℃ for 2 h

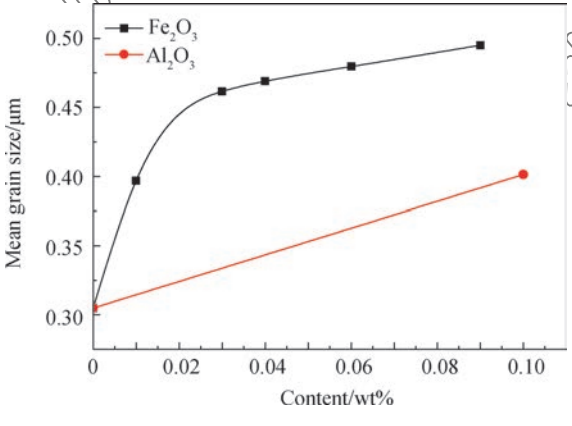

图 5　1 520℃烧结 2 h 的 Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0～0.09wt%)/3Y-TZP 梯度复合陶瓷各陶瓷层的平均晶粒尺寸

Fig. 5　Mean grain size of Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0－0.09wt%)/3Y-TZP gradient composite ceramics sintered at 1 520℃ for 2 h

观察到二次再结晶现象。

理论和研究已经证实，微量 Fe_2O_3 在 3Y-TZP 陶瓷中是以置换固溶体的形式存在，在 Fe^{3+} 置换 Zr^{4+} 形成置换固溶体的同时，为保持电中性形成带正电荷的氧空位[23]。置换过程可以用下式表示：

$$Fe_2O_3(s) \xrightarrow{ZrO_2} 2Fe_{Zr}^{-} + V_O^{\cdot\cdot} + 3O_O \quad (1)$$

式中：Fe_{Zr}^{-} 由 Fe^{3+} 置换 Zr^{4+} 形成；O_O 是 Fe_2O_3 中的 O^{2-} 固溶于 ZrO_2 形成；$V_O^{\cdot\cdot}$ 表示氧空位。由上述公式可以得出，每当掺杂 1 mol 的 Fe_2O_3 在 3Y-TZP 陶瓷中，就会形成 1 mol 的 $V_O^{\cdot\cdot}$ 和 2 mol 的 Fe_{Zr}^{-}。一方面，由于 Fe^{3+} 和 Zr^{4+} 的离子半径差别较大，Fe_{Zr}^{-} 的存在会引起晶格畸变[24]，晶格畸变会促进间隙扩散的进行；另一方面，$V_O^{\cdot\cdot}$ 的增多使 3Y-TZP 晶体中原子的空位扩散变得更容易发生[24]。在两种机制的共同作用下，Fe_2O_3 的掺杂会降低 3Y-TZP 中原子的扩散激活能，同时使晶界扩散激活能和界面扩散激活能降低，使烧结过程中烧结颈的收缩和晶粒的长大变得容易。

此外，Hodgson 等[25]研究了掺杂微量 Al_2O_3 对 3Y-TZP 陶瓷烧结性能的影响，发现在 1 100℃，Al^{3+} 开始在晶界偏聚，这一过程会大大提高 3Y-TZP 陶瓷的烧结致密化速率。可认为，Fe_2O_3 在 3Y-TZP 中的掺杂存在类似机制，图 6 为 FY009 层在晶界和晶内 Fe^{3+} 含量的 EDS 成分分析结果。可以看出，晶界集中处的 Fe^{3+} 含量明显高于晶内 Fe^{3+} 含量，即在烧结过程中 Fe^{3+} 向晶界偏聚，从而提高了 3Y-TZP 的烧结致密化速率。因此，Fe_2O_3 在 3Y-TZP 陶瓷中的掺杂不仅会促进晶粒粗化，还会提高致密化速率，降低烧结起始温度。

2.3　Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的力学性能

图 7 为实验组 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合

http://fhcxb.buaa.edu.cn

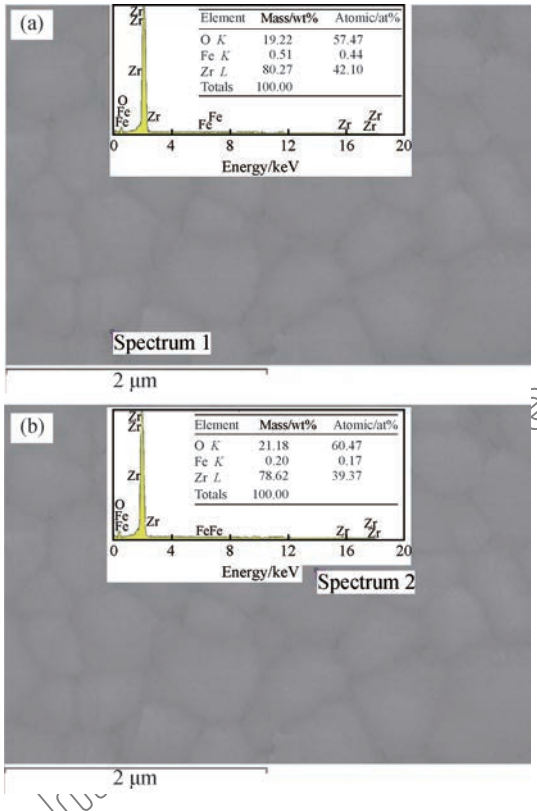

图 6　1 520℃烧结 2 h 的 Fe_2O_3(0.09wt%)/3Y-TZP 陶瓷层的晶界(a)和晶内(b)的 EDS 成分分析

Fig. 6　EDS of grain boundary (a) and intracrystalline (b) of Fe_2O_3 (0.09wt%)/3Y-TZP ceramics sintered at 1 520℃ for 2 h

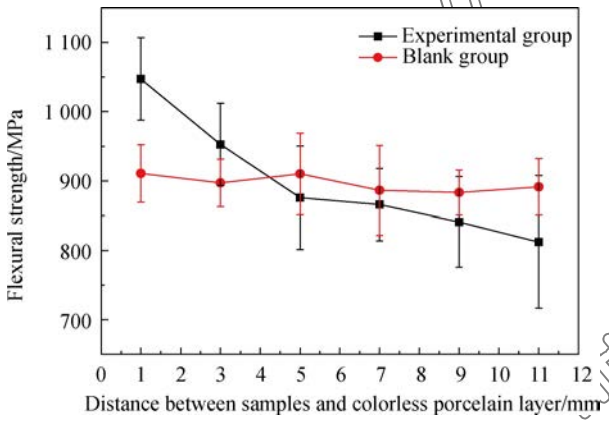

图 7　实验组和空白组的挠曲强度与取样位置的关系

Fig. 7　Relationship between flexural strength and sampling position of experimental group and blank group

陶瓷和空白组 3Y-TZP 陶瓷沿厚度依次取样得到的挠曲强度测试结果。可以看出，随着试样与无色层上端的距离增大，挠曲强度呈梯度下降，但总体大于 800 MPa，仍可满足后牙长桥修复需求。

空白组的挠曲强度不随厚度变化而变化，并且其强度值介于 FY001 和 FY003 陶瓷层之间。由于在压制和烧结过程中各陶瓷层的环境基本一致，可以认为挠曲强度的变化由 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 在各自陶瓷层的掺杂所导致。其中，Al_2O_3 的掺杂(0.1wt%)对挠曲强度的提升作用最明显。微量 Fe_2O_3 的掺杂(≤0.1wt%)也会促进挠曲强度的提高。然而，随着着色剂 Fe_2O_3 含量继续增高，3Y-TZP 陶瓷的挠曲强度呈下降的趋势。

由于 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 对烧结致密化和晶粒长大的促进作用，掺杂微量 Fe_2O_3(≤0.1wt%)和 Al_2O_3(0.1wt%)会降低 3Y-TZP 陶瓷的气孔率并提高致密度，且更大的平均晶粒尺寸会提高陶瓷的力学性能[26]，因此，掺杂微量 Fe_2O_3(≤0.1wt%)和 Al_2O_3(0.1wt%)会促进 3Y-TZP 陶瓷挠曲强度的提升。然而，从图 4 可以看出，FY003、FY004、FY006、FY009 的显微组织中晶粒均出现明显的晶粒异常长大，即二次再结晶现象，二次再结晶会阻止晶内气孔的扩散且使粒径分布不均匀，这是造成挠曲强度下降的原因之一[27]。此外，研究表明[28]，在大晶粒中扩散路程增加，晶内气孔易出现在大晶粒中，致使力学性能降低。

此外，由于离子晶体的断裂模式为晶间断裂[22]，晶界结合强度直接影响到材料的力学性能。Frenkel 等[29]指出，在热力学平衡时，离子晶体的晶界由于过量离子分布而携带电荷，该电荷被附近带相反电荷的电子云抵消而保持整体的静电势。而 Fe^{3+} 在晶界的偏聚会改变离子晶体晶界处的静电势，从而降低晶界的结合力，使 3Y-TZP 陶瓷挠曲强度下降。

2.4　Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的色度

由于 3Y-TZP 陶瓷中掺杂不同含量的 Fe_2O_3 具有不同的着色效果，由 Fe_2O_3 掺杂量不同的各陶瓷层组成的 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷也具有色度梯度变化。图 8 为用 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度陶瓷从无色层到带色层的色度值变化曲线。其色调 a^*、b^* 和 c^* 值逐渐增大，即颜色由白色向红黄色梯度变化，L^* 和 h^* 值逐渐下降，即明度和色相角逐渐降低，这与天然牙齿的色度分布规律一致[30]。结果表明，Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷可以达到与天然牙齿匹配的色度分布。

3　结　论

(1) 采用掺杂不同含量 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的几种 3 mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2(3Y-TZP) 粉体作为原

http://fhclxb.buaa.edu.cn

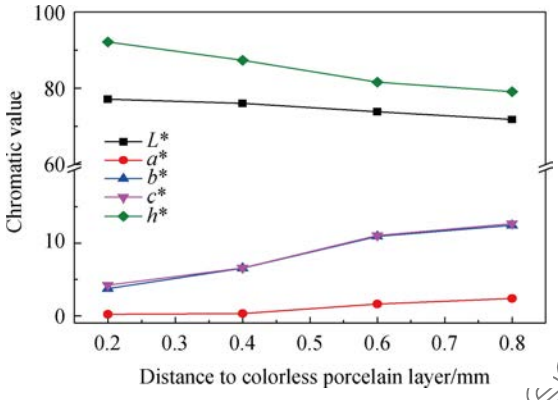

图 8　Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0～0.09wt%)/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的色度值梯度变化

Fig. 8　Relationship between chromatic value and measuring position of Al_2O_3(0，0.1wt%)-Fe_2O_3(0－0.09wt%)/3Y-TZP gradient composite ceramics

料，通过混合铺粉、压制、烧结等工艺可以制得多层陶瓷结构的 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷，其色度分布规律与天然牙齿一致。

（2）掺杂微量 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 会促进 3Y-TZP 在烧结过程中的致密化及晶粒的长大。在无色陶瓷层中掺杂微量 Al_2O_3(0.1wt%)可以有效减少瓷层之间烧结性能的差异，避免在预烧结过程中发生开裂，提高 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷的烧结性能。

（3）掺杂微量 Fe_2O_3（0.01wt%）和 Al_2O_3(0.1wt%)有助于提高 3Y-TZP 陶瓷的挠曲强度，随着 Fe_2O_3 掺杂量的继续增多(≤0.09wt%)，挠曲强度降低，使 Al_2O_3-Fe_2O_3/3Y-TZP 梯度复合陶瓷挠曲强度沿瓷层方向呈梯度下降，但仍可满足口腔修复的要求(≥800 MPa)。

参考文献：

[1] ZHANG F，VANMEENSEL K，BATUK M，et al. Highly-translucent，strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation[J]. Acta Biomaterialia，2015，16：215-222.

[2] 郭少波，马剑琪，兰阿峰，等. 核－壳纳米 Ag@ZrO_2 复合材料的制备及其抑菌性能[J]. 复合材料学报，2016，33(4)：821-826.
GUO S B，MA J Q，LAN A F，et al. Preparation and its antibacterial properties of core-shell nanoAg@ZrO_2 composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(4)：821-826 (in Chinese).

[3] 张敏，汪宏斌，吴晓春，等. 羟基磷灰石-二氧化锆生物复合材料的制备及其生物相容性[J]. 复合材料学报，2006，23(2)：115-122.
ZHANG M，WANG H B，WU X C，et al. Preparation and biocompatibility of hydroxylapatite-zirconia biocomposite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(2)：115-122 (in Chinese).

[4] 赵琬倩，李宁，吴芝凯，等. 烧结温度对牙科 3Y-TZP 陶瓷透光率的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2014(s1)：46-49.
ZHAO W Q，LI N，WU Z K，et al. Effect of sintering temperatures on the translucency of dental 3Y-TZP ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2014(s1)：46-49 (in Chinese).

[5] JOINER A，LUO W. Tooth colour and whiteness：A review [J]. Journal of Dentistry，2017，67：3-10.

[6] SUPUTTAMONGKOL K，ANUSAVICE K J，SUCHATLAMPONG C，et al. Clinical performance and wear characteristics of veneered lithia-disilicate-based ceramic crowns[J]. Dental Materials，2008，24(5)：667-673.

[7] MIYAZAKI T，NAKAMURA T，MATSUMURA H，et al. Current status of zirconia restoration[J]. Journal of Prosthodontic Research，2013，57(4)：236-261.

[8] DRAETA S，POPESCU A，NAICU V. The aesthetic effect of all-ceramic pressed crowns according to the thickness and color of the materials used：An in vitro study[J]. Key Engineering Materials，2013，587：349-355.

[9] CHEN J F，DANG R J，ZHAO L S，et al. Effect of two kinds of rare earth oxides on zirconia restoration[J]. Key Engineering Materials，2014，591：113-116.

[10] CHEN J F，ZHANG Y，DONG S W，et al. Effect of coloration with various metal oxides on zirconia[J]. Coloration Technology，2015，131(1)：28-31.

[11] 伊元夫，王晨，温宁，等. 牙科着色氧化钇稳定四方多晶氧化锆陶瓷的结构与性能[J]. 华西口腔医学杂志，2009，27(5)：473-478.
YI Y F，WANG C，WEN N，et al. Structure and properties of colored dental tetragonal zirconia stabilized by yttrium ceramics[J]. West China Journal of Stomatology，2009，27(5)：473-78 (in Chinese).

[12] 张灿英，朱海涛，李长江，等. 彩色氧化锆陶瓷的制备[J]. 稀有金属材料与工程，2007，36(s1)：266-268.
ZHANG C Y，ZHU H T，LI C J，et al. Preparation of color zirconia ceramic[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2007，36(s1)：266-268 (in Chinese).

[13] 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.
HUANG H，ZHANG F Q，SUN J，et al. Effect of three kinds of rare earth oxides on chromaticity and mechanical properties of zirconia ceramic[J]. Chinese Journal of Stomatology，2006，41(6)：327-330 (in Chinese).

[14] CHANG J Y，CHEN W C，HUANG T K，et al. Evaluating

http://fhclxb.buaa.edu.cn

the accuracy of tooth color measurement by combining the Munsell color system and dental colorimeter[J]. Kaohsiung Journal of Medical Science, 2012, 28(9): 490-494.

[15] 王鸿娟，司文捷，严庆云，等. 牙科用透光性渐变氧化锆材料及制备工艺：中国，CN201110183974.4[P]. 2013-03-06.
WANG H J, SI W J, YAN Q Y, et al. Dental zirconia to transparent gradient materials and preparation techniques: China, CN201110183974.4[P]. 2013-03-06 (in Chinese).

[16] 刘谋山. 一种均匀渐变色氧化锆瓷块的制备方法：中国，ZL201510347160.8[P]. 2017-03-22.
LIU M S. A method for the preparation of a uniformly graded zirconia ceramic block: China, ZL201510347160.8[P]. 2017-03-22 (in Chinese).

[17] 张成涛，马二鹏，颉宏勇，等. 彩色渐变氧化锆材料及制备方法：中国，CN201510974470.2[P]. 2016-06-01.
ZHANG C T, MA E P, JIE H Y, et al. Color gradient zirconia material and its preparation method: China, CN201510974470.2[P]. 2016-06-01 (in Chinese).

[18] WANG C L, LAN C H, TZENG C W, et al. Densification and biocompatibility of sintering 3.0 mol% yttria-tetragonal ZrO_2, polycrystal ceramics with $x$wt% Fe_2O_3, and 5.0wt% mica powders additive[J]. Ceramics International, 2017, 43(2): 1809-1818.

[19] ROBERTSON A R. The CIE 1976 color-difference formulae[J]. Color Research & Application, 1977, 2(1): 7-11.

[20] International Organization for Standardization. Dentistry: Ceramic materials: ISO 6872：2015[S]. Switzerland: International Organization for Standardization, 2015.

[21] 李双，谢志鹏. 振荡压力烧结法制备高致密度细晶粒氧化锆陶瓷[J]. 无机材料学报，2016，31(2)：207-212.
SHUANG L I, XIE Z P. Preparation of zirconia ceramics with high density and fine grains by oscillatory pressure sintering[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(2): 207-212 (in Chinese).

[22] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to ceramics, second edition[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010.

[23] 尹衍升，李嘉. 氧化锆陶瓷及其复合材料[M]. 北京：化学工业出版社，2004.
YI Y S, LI J. Zirconia ceramics and composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese).

[24] 孟范成，张晓磊，刘丞，等. 两步法制备氧化铈-氧化铝细晶陶瓷研究[J]. 复合材料学报，2013，30(s1)：73-77.
MENG F C, ZHANG X L, LIU C, et al. Study on the preparation of fine-grained CeO_2-Al_2O_3 ceramics via two-step sintering method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(s1): 73-77 (in Chinese).

[25] HODGSON S N B, CAWLEY J, CLUBLEY M. The role of Al_2O_3, impurities on the microstructure and properties of Y-TZP[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 92-93(1-3): 85-90.

[26] 林松，卫彦，孙蔚，等. 玻璃纤维增强光固化树脂基齿科生物复合材料的半互穿网络结构界面的形成及力学性能[J]. 复合材料学报，2009，26(6)：85-90.
LIN S, WEI Y, SUN W, et al. Thermophysical properties of multiple rare earth oxide co-doped zirconia-based ceramic materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(6): 85-90 (in Chinese).

[27] 孙培秋，朱德贵，蒋小松，等. 原位合成 TiB_2-$TiC_{0.8}$-SiC 复相陶瓷的微观组织与性能研究[J]. 无机材料学报，2013，28(4)：363-368.
SUN P Q, ZHU D G, JIANG X S, et al. Research on microstructures and properties of in-situ Synthesis of TiB_2-$TiC_{0.8}$-SiC multiphase ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(4): 363-368 (in Chinese).

[28] WANG X Z, LIU X Y, JAVED A, et al. Phase transition behavior of yttria-stabilized zirconia from tetragonal to monoclinic in the lanthanum zirconate/yttria-stabilized zirconia coupled-system using molecular dynamics simulation[J]. Journal Molecular Liquids, 2015, 207: 309-314.

[29] FRENKEL J. Book reviews: Kinetic theory of liquids[M]. Science, 1947.

[30] HARADA R, TAKEMOTO S, HATTORI M, et al. The influence of colored zirconia on the optical properties of all-ceramic restorations[J]. Dental Materials, 2015, 34(6): 918-924.

http://fhclxb.buaa.edu.cn