

[DOI]10.12016/j.issn.2096-1456.2018.05.011

· 综述 ·

不同染色方法对氧化锆陶瓷性能的影响

冯靓婧¹ 综述; 于皓², 程辉² 审校

1. 福建医科大学附属三明市第一医院口腔科, 福建 三明(365000); 2. 福建医科大学附属口腔医院修复科, 福建 福州(350002)

【摘要】 氧化锆陶瓷的染色方法有浸泡染色法和预成染色法。染色方法对氧化锆陶瓷的半透明性、色彩稳定性、力学性能及粘接性能会产生不同影响。本文对不同染色方法对氧化锆陶瓷性能的影响作一总结, 认为: 浸泡染色法和预成染色法两种染色方法都能使氧化锆陶瓷获得匹配的颜色, 浸泡染色法较预成染色法能获得更好的半透明性; 反复烧结其颜色变化在临床可接受范围内; 反复烧结对其弯曲强度有一定影响, 但仍满足临床需要。烧结次数或浸泡染色能增加氧化锆陶瓷与树脂的剪切粘接强度。

【关键词】 浸泡染色; 预成染色; 氧化锆陶瓷; 弯曲强度; 粘接性能; 生物相容性

【中图分类号】 R783.4 **【文献标志码】** A **【文章编号】** 2096-1456(2018)05-0334-04

【引用著录格式】 冯靓婧, 于皓, 程辉. 不同染色方法对氧化锆陶瓷性能的影响[J]. 口腔疾病防治, 2018, 26(5): 334-337.

Effects of coloring methods on the properties of dental zirconia FENG Jingjing¹, YU Hao², CHENG Hui².

1. The Sanming First Hospital Affiliated with Fujian Medical University, Sanming 365000, China; 2. Hospital of Stomatology, Fujian Medical University, Fuzhou 350002, China

Corresponding author: CHENG Hui, Email: ch.fj@126.com, Tel: 0086-591-83736431

【Abstract】 The application of staining via immersion and preshading may produce good coloring of zirconia ceramics, and the transparency of zirconia stained via immersion is better than preshaded. The color of zirconia changes under repeated firing, but the changes are in the clinically acceptable range. Repeated firing may affect the bending strength of zirconia but still satisfies the clinical needs. The shear bond strength between zirconia and resin cement may be increased using staining via immersion or repeated firing.

【Key words】 Staining by immersion; Preshaded; Zirconia; Flexural strength; Adhesion properties; Biocompatibility

随着物质经济水平的提高, 人们对牙齿美观要求越来越高, 氧化锆陶瓷材料作为牙科修复材料, 由于其具有极高的抗折度、良好的透光性、极佳的生物相容性和较低的热传导性等优点, 为临床所广泛接受^[1]。在进行美学修复时, 氧化锆陶瓷修复体多使用双层结构(bilayered zirconia-based restoration): 由基底瓷(氧化锆陶瓷)和饰面瓷烧结而成, 基底瓷的颜色越接近于牙体颜色, 整体美学

效果越好。在进行非美学区域修复时, 一般考虑使用单层结构, 即所谓的全锆修复体(monolithic zirconia restoration), 也更要求氧化锆陶瓷颜色尽量接近牙体颜色^[2]。通过染色方法使得氧化锆陶瓷呈现临床修复所需颜色, 可以减少备牙量, 有利于牙体组织的保留, 在临床上得到广泛应用^[3]。目前主要通过两种途径来对氧化锆陶瓷进行染色: ①浸泡染色(stained by immersion), 即预烧结瓷块切削后浸泡于特定的染色液(如过渡金属盐溶液)中一段时间后进行终烧结, 如Lava氧化锆陶瓷(3M, 美国)。该方法染色过程相对复杂, 但可以通过染色液的使用呈现较为少见的颜色^[4]。②预成染色(preshaded/prestained), 则是在氧化锆粉体中添加稀土氧化物、过渡金属氧化物或金属氯化物

【收稿日期】 2017-07-11; **【修回日期】** 2018-01-08

【基金项目】 福建省科技创新联合基金(2016Y9022); 福建省高校新世纪优秀人才支持计划(2016B033)

【作者简介】 冯靓婧, 主治医师, 学士, Email: 116502772@qq.com

【通信作者】 程辉, 教授, 博士, Email: ch.fj@126.com

等着色剂,直接烧结后就能呈现出不同颜色(多为VITA经典比色板中的常见色号),如Zenostar氧化锆陶瓷(Wieland,德国)、Cercon氧化锆陶瓷(Dentsply,德国)等。该方法方便快捷,但颜色选择范围小^[5]。有研究发现 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 能使得烧结后的氧化锆陶瓷呈现黄色, Er_2O_3 则使烧结后的氧化锆陶瓷呈红色^[6]。国内外已有学者研究了不同染色方法对氧化锆陶瓷性能的影响,但是缺乏针对不同染色方法的氧化锆陶瓷性能的系统综述,本文就此做出综述,以期对口腔科医师、技师及相关研究人员提供一些建议与参考。

1 不同染色方法及反复烧结对氧化锆陶瓷半透明性及颜色的影响

1.1 半透明性

在研究不同的染色时间对氧化锆陶瓷颜色的影响后,发现随着染色时间增加,氧化锆陶瓷试件的明度变低。当氧化锆陶瓷厚度为0.9 mm时,浸泡染色2 min后,氧化锆陶瓷烧结后的颜色不发生明显变化^[7]。学者发现通过浸泡染色与未染色的氧化锆陶瓷经过烧结后在X线衍射图谱中主要峰位置无明显差别,染色剂与氧化锆陶瓷晶粒紧密结合^[8]。扫描电镜观察发现染色与未染色的氧化锆陶瓷结构一致,晶粒排列致密,气孔大小均匀,透光率无明显变化^[8-9]。测定A2色染色液染色的氧化锆陶瓷颜色时,发现与A2比色片相比,其具有较高的L值,较低的a、b值^[10],半透明性则无明显差别^[11]。有学者在对50例前牙需要美容修复的患者研究中,发现浸泡染色的氧化锆陶瓷半透明性较好,在前牙的修复上体现了优越性^[12]。

在含摩尔分数为3% Y_2O_3 的 ZrO_2 粉末中掺杂微量的 Pr_2O_3 ($<3.5 \times 10^{-3}\%$)不会影响氧化锆陶瓷的烧结和力学性能,但过量的添加会使烧结体的常温力学性能降低,光学性能变差,主要是因为材料内部残留应力的增大所致。预成染色法中氧化锆陶瓷致密程度较低、晶粒分布不均匀导致半透明性下降^[13]。综合现有证据,我们不难发现浸泡染色较预成染色能够使氧化锆陶瓷获得较好的半透明性。

1.2 颜色

有学者研究两种染色方法对不同颜色的呈现是否存在区别,发现在A2色上呈现效果相近,B2、C2、D2色的色差逐渐增大,色差值 ΔE 在0.93~3.43,在临床可接受范围内^[8]。另外多次烧结可能

使陶瓷中的玻璃相向晶相转化,加强光的折射和反射作用,而削弱光的散射作用,最终导致全瓷透明度降低,而影响修复体的色度^[14]。有研究表明5次烧结后玻璃陶瓷发生了玻璃相向晶相的转化,氧化锆陶瓷因不含有玻璃相,所以没有发生类似的变化。5次烧结后的玻璃陶瓷、氧化锆陶瓷、氧化铝陶瓷之间存在显著的颜色差别,但色差值 $\Delta E < 2$,在临床可接受范围内^[15]。预成染色的氧化锆陶瓷厚度增加后明度下降,颜色趋向变红、变黄;随着烧结次数增加,明度增加,颜色向绿色、黄色偏移,色差值 $\Delta E < 3$ ^[16]。不同厚度(0.5 mm、1.0 mm、1.5 mm)的浸泡染色氧化锆陶瓷在反复烧结的情况下其色差值 $\Delta E < 4$ ^[17],颜色变化均在临床可接受的范围^[18]。综上所述,无论是哪种染色方法处理的氧化锆陶瓷经过反复烧结其颜色变化均在临床可接受范围内。

2 不同染色方法及反复烧结对氧化锆陶瓷弯曲强度的影响

2.1 染色方法对氧化锆陶瓷弯曲强度影响

经过浸泡染色的氧化锆陶瓷与未染色氧化锆陶瓷相比其弯曲强度可以不变^[19-20]、增加^[21]、或降低^[22]。还有学者认为经过酸性染色液染色的氧化锆陶瓷表面硬度有所下降,水溶性的染色液染色的氧化锆陶瓷表面硬度不变^[23]。

预成染色法在氧化锆粉末中加入金属氧化物或金属氯化物,金属氧化物或氯化物的量和氧化锆陶瓷的弯曲强度有着重要的联系。加入金属化合物会使氧化锆陶瓷的弯曲强度比未染色的氧化锆陶瓷显著降低^[12]。尤其是氧化铁着色显著降低氧化锆陶瓷弯曲强度。由于铁离子强烈水解引起的胶粒团聚,导致其弯曲强度出现明显下降。但是一些学者认为在粉体混合中需要球磨混料,在球磨的过程中打破了金属氧化物着色剂与氧化锆纳米粉机械混合成的粉体,使原来粉体的性能受到一定的影响,这是弯曲强度下降的原因之一^[22];高分辨扫描电镜观察到在饱和度较高的氧化锆陶瓷晶粒表面有大量微小颗粒附着,这些有可能是色素颗粒沉积,但不能准确测定颗粒的化学成分,所以暂时不能判断为色素颗粒,但由于其位于晶界的位置,可能对材料强度、表面性质及对裂纹传播的抵抗能力产生影响^[24]。然而也有学者发现适当的掺入金属氧化物不会对氧化锆陶瓷微观结构产生影响,不影响其弯曲强度^[25]。

2.2 反复烧结对氧化锆陶瓷弯曲强度影响

反复烧结氧化锆陶瓷后会造成单斜晶系氧化锆比率的增加,烧结10次的氧化锆陶瓷比烧结2次的氧化锆陶瓷单斜相要多^[26]。而另一些学者持有相反观点认为反复的烧结氧化锆陶瓷不会对其弯曲强度产生明显影响,X射线衍射分析反复烧结的氧化锆陶瓷没有观察到氧化锆四方相向单斜相转变^[27]。

综上所述,两种染色方法对氧化锆陶瓷弯曲强度的影响尚无定论,但无论是哪种染色方法着色的氧化锆陶瓷,其弯曲强度均能达到临床的要求。反复烧结的氧化锆陶瓷弯曲强度也能满足临床的要求^[28]。

3 不同染色方法及反复烧结对氧化锆陶瓷粘接性能的影响

经过浸泡染色的氧化锆陶瓷经过表面处理剂处理后,其与树脂粘接剂的剪切粘接强度大大提升^[29]。国外有一些学者对不同染色液(A3、B2、C1、D4)浸泡染色的氧化锆陶瓷进行粘接微拉伸实验,发现经过D4染色液浸泡的氧化锆陶瓷微拉伸粘接强度最大^[30]。他们提出影响氧化锆陶瓷的树脂粘接性能有两个因素:氧化锆陶瓷晶粒周围的氧化物及含10-甲基丙烯酰氧癸二氢磷酸(10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, MDP)单体的树脂粘接剂^[30-32]。而氧化锆陶瓷晶粒周围的氧化物与染色液的组成成分密切相关。

在对氧化锆陶瓷进行(2、4、6、8次)反复的烧结,发现反复烧结在氧化锆陶瓷表面产生微裂痕,随着烧结次数的增加微裂痕增加,其与树脂粘接剂的剪切粘接强度亦随之增加,8次烧结的树脂剪切粘接强度最大^[33]。

反复烧结在氧化锆陶瓷表面产生微裂痕,提高其与树脂的粘接性能。浸泡染色中,染色液中的金属氧化物使得氧化锆陶瓷与树脂的粘接性能提高。

4 结束语

无论是浸泡染色还是预成染色都能使氧化锆陶瓷获得匹配的颜色,浸泡染色较预成染色能获得更好的半透明性。两种染色方法在一定程度上影响了氧化锆陶瓷的弯曲强度,但仍然满足临床需要。和预成染色一样,浸泡染色的氧化锆陶瓷具有良好的生物相容性,无细胞毒性^[4],值得临床

上推广使用。烧结次数或者是浸泡染色会增加氧化锆陶瓷与树脂的剪切粘接强度。但是在烧结次数与浸泡染色两种因素的影响下会对氧化锆陶瓷与树脂粘接剪切强度产生何种变化,是值得探讨的问题,也是研究的方向。

参考文献

- [1] Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations[J]. Dent Mater, 2011, 27(1): 83-96.
- [2] Bindl A, Luthy H, Mormann WH. Strength and fracture pattern of monolithic CAD/CAM-generated posterior crowns[J]. Dental Materials, 2006, 22(1): 29-36.
- [3] Tuncel İ, Özat P, Eroğlu E. Effects of coloring procedures on zirconia/veneer ceramics bond strength[J]. J Adv Prosthodont, 2014, 6(6): 451-455.
- [4] Lu HX, Deng B, Shao LQ, et al. Biological safety assessment of a colored zirconia ceramic: cell toxicity and skin sensitivity test[J]. Key Eng Mater, 2011, 492: 509-512.
- [5] Shah K, Holloway JA, Denry IL, et al. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP[J]. J Biomed Mater Res B, 2008, 87(2): 329-337.
- [6] 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西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.
- [7] 陈渊华, 谢园静, 俞青, 等. 不同染色时间对二氧化锆基底冠颜色的影响[J]. 北京口腔医学, 2010, 18(5): 272-274.
- [8] 张筱薇, 余培, 薛晶, 等. 2种染色方法对氧化锆陶瓷理化性能的影响[J]. 广东牙病防治, 2015, 23: 401-405.
- [9] Tuncel I, Eroglu E, Sari T, et al. The effect of coloring liquids on the translucency of zirconia framework[J]. J Adv Prosthodont, 2013, 5(4): 448-451.
- [10] Kim HK, Kim SH. Optical properties of pre-colored dental monolithic zirconia ceramics[J]. J Dent, 2016, 55: 75-81.
- [11] Kim HK, Kim SH. Effect of the number of coloring liquid applications on the optical properties of monolithic zirconia[J]. Dent Mater, 2014, 30(9): e229-e237.
- [12] 杨宇. 二氧化锆内冠染色用于前牙美容修复的效果分析[J]. 中国基础医药, 2012, 19: 2980-2981.
- [13] 王德平, 黄文昆. 着色剂 Pr2O3 对 ZrO2 陶瓷性能的影响[J]. 建筑材料学报, 1999, 2(4): 329-333.
- [14] Vichi A, Louca C, Corciolani G, et al. Color related to ceramic and zirconia restorations: a review[J]. Dent Mater, 2011, 27(1): 97-108.
- [15] Ozturk O, Uludag B, Usumez A, et al. The effect of ceramic thickness and number of firings on the color of two all-ceramic systems[J]. J Prosthet Dent, 2008, 100(2): 99-106.
- [16] 陈觉清, 段昌华, 邓向东, 等. 体瓷厚度与烧结次数对 CERCON 氧化锆全瓷颜色的影响[J]. 口腔医学研究, 2014, 30(3): 223-225.
- [17] Bachhav VC, Aras MA. The effect of ceramic thickness and num-

- ber of firings on the color of a zirconium oxide based all ceramic system fabricated using CAD/CAM technology[J]. J Adv Prosthodont, 2011, 3(2): 57-62.
- [18] Douglas RD, Brewer JD. Acceptability of shade differences in metal ceramic crowns[J]. J Prosthet Dent, 1998, 79(3): 254-260.
- [19] Sedda M, Vichi A, Carrabba M, et al. Influence of coloring procedure on flexural resistance of zirconia blocks[J]. J Prosthet Dent, 2015, 114(1): 98-102.
- [20] Kuroda S, Shinya A, Yokoyama D, et al. Effects of coloring agents applied during sintering on bending strength and hardness of zirconia ceramics[J]. Dent Mater J, 2013, 32(5): 793-800.
- [21] Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Donovan TE, et al. The effect of staining and vacuum sintering on optical and mechanical properties of partially and fully stabilized monolithic zirconia[J]. Dent Mater J, 2015, 34(5): 605-610.
- [22] 伊元夫, 王晨, 田杰谟, 等. 牙科着色氧化钇稳定四方多晶氧化锆陶瓷的制备及颜色性能[J]. 华西口腔医学杂志, 2008, 26(5): 556-559.
- [23] Nam JY, Park MG. Effects of aqueous and acid-based coloring liquids on the hardness of zirconia restorations[J]. J Prosthet Dent, 2017, 117(5): 662-668.
- [24] 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.
- [25] 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): 329-337.
- [26] Subaşı MG, Demir N, Kara Ö, et al. Mechanical properties of zirconia after different surface treatments and repeated firings[J]. J Adv Prosthodont, 2014, 6(6): 462-467.
- [27] Vichi A, Sedda M, Bonadeo G, et al. Effect of repeated firings on flexural strength of veneered zirconia[J]. Dent Mater, 2015, 31(8): e151-e156.
- [28] Xie HF, Gu YJ, Li Qiao, et al. Effects of multiple firings on the low-temperature degradation of dental yttria-stabilized tetragonal zirconia[J]. J Prosthet Dent, 2016, 115(4): 495-500.
- [29] Kim GH, Park SW, Lee K, et al. Shear bond strength between resin cement and colored zirconia made with metal chlorides[J]. J Prosthet Dent, 2015, 113(6): 603-608.
- [30] Mahshid M, Berijani N, Sadr SJ, et al. Effect of coloring-by-dipping on microtensile bond strength of zirconia to resin cement[J]. J Dent (Tehran), 2015, 12(6): 414-423.
- [31] Atsu SS, Kilicarslan MA, Kucukmesmen HC, et al. Effect of zirconium-oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin[J]. J Prosthet Dent, 2006, 95(6): 430-436.
- [32] Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S, et al. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods[J]. Dent Mater, 2007, 23(1): 45-50.
- [33] 高士军, 裴鹏飞, 卢薇, 等. 饰瓷温度烧结对氧化锆陶瓷与树脂黏结剂剪切强度的影响[J]. 中国组织工程研究, 2013, 17(51): 8809-8813.

(编辑 张琳)