

相结构对 ZrO₂ 陶瓷透光度的影响

赵晓慧, 吴音, 尹笑然, 樊婷婷, 林青昱

(清华大学, 北京 100084)

摘要:研究了相结构对 ZrO₂ 陶瓷透光度的影响。制备了 3 mol% Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ (3YSZ) 和 5 mol% Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ (5YSZ), 分别在 1450、1500、1550 °C 下烧结, 通过 XRD、SEM、EMPA 等研究了 3YSZ 和 5YSZ 相结构和相含量, 用 UV-Vis 分光光度计测试其在可见光范围内的透光率, 探讨相结构和透光度的关系。结果表明, 3YSZ 和 5YSZ 均为稳定四方相 (t 相) 和亚稳定四方相 (t' 相) 的两相复合物, 其中 3YSZ 以 t 相为主, 且 t 相含量随烧结温度的升高而增加, 透光性较差; 5YSZ 以 t' 为主, 且 t' 相含量随烧结温度的升高而增加, 透光性较好。得出结论, t 相透光性较差, t' 相透光性较好, 并对此进行解释。

关键词: 氧化锆; 相结构; 透光度; YSZ

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-018-04

1774 年, Duchateau^[1]首次采用陶瓷作为牙科修复材料。自此, 陶瓷因其良好的生物相容性, 稳定的化学性质和逼真的修复效果, 作为牙科固定修复口腔材料得到广泛的应用。其中, 氧化锆陶瓷的强度、断裂韧性等机械性能明显优于其他陶瓷材料^[2], 具有广阔的应用价值。但是, 氧化锆通常情况下为白色, 可见光透过率低, 无法满足临床修复的美学要求^[3]。制备牙科用高透氧化锆材料, 是目前牙科界关注的一大热点。

在常压下, 氧化锆有 3 种晶态: 温度低于 950 °C 时为单斜氧化锆 (m-ZrO₂); 1200~2370 °C 间为四方氧化锆 (t-ZrO₂); 温度高于 2370 °C 时为立方氧化锆 (c-ZrO₂)。以上 3 种晶态具有不同的机械强度和透光度。加入不同类型的稳定剂, 可使 t 相或 c 相氧化锆在室温中稳定存在。已有研究指出, 全稳定氧化锆在室温下为各项同性的 c 相, 具有很高的可见光透光度, 可与钻石媲美, 但其不存在相变增韧, 因此抗弯曲强度较差, 仅 200 MPa 左右。t 相具有较高的强度。为获得具有较高的机械性能和透明度的氧化锆材料, 考虑 t 相和 c 相复合氧化锆陶瓷^[4]。

以 3 mol% Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ (3YSZ) 和 5 mol% Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ (5YSZ) 粉体为原料, 分别在 1450、1500、1550 °C 下煅烧, 并通过 X 射线衍射分析 (XRD) 表征物相结构和相对相含量, 扫描电子显微镜 (SEM) 观察表面形貌, 电子显微探针 (EMPA) 分析晶粒成分, 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 测试各样品在可见光范

围内的透光度。拟探讨相结构与透光度的关系。

1 实验

1.1 样品制备

3YSZ 和 5YSZ 粉体为购买的商业粉 (辽宁爱尔创生物材料有限公司), 粉体的平均粒径 $d_{50}=0.3 \mu\text{m}$ 。每份质量约 1.5 g 的粉体先在 $\Phi=18 \text{ mm}$ 的模具中干压成型, 再经过等静压成型, 得到厚度约为 1 mm 的圆片, 分别在 1450、1500、1550 °C 烧结 2 h (升温速度 10 °C/min), 随炉自然冷却。样品磨平后分别用 45, 30, 15, 6, 3, 1 μm 的金刚石精密抛光膜抛光, 得到厚度一致、表面无划痕的样品。每个成分和烧结温度各制备 2 个样品。

1.2 结构表征

用 XRD 表征试样的晶体结构。在 27.5~31 °间 (Shimadzu, XRD-7000, Kyoto, Japan) 以 6 °/min 速度扫描, 以判断 m 相的存在; 在 27.5~75 °范围内用采用 $K\alpha$ 单色 X 射线 (Rigaku, D/max-2500, Tokyo, Japan, $\text{Cu } K\alpha$) 慢扫, 并计算试样特定相的相对含量。抛光后的样品在 1400 °C 热腐蚀 30 min, 表面喷 Pt 后在 SEM (JEOL, JSM-7001F, Tokyo, Japan) 下观察显微结构。用 EMPA (JEOL, JSM-7001F, Tokyo, Japan) 的点扫模式分析大尺寸晶粒的组分, 由于 EMPA 分辨率有限, 小颗粒尺寸较小且分布不集中, EMPA 无法对小尺寸颗粒的组分准备测量。采用 EMPA 的面扫模式测试选区内特定

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 清华大学教改项目 (ZY01_02); 清华大学 SRT 项目 (1612T0027)

作者简介: 赵晓慧, 女, 1994 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62772413, E-mail: zhaoxh16@mails.tsinghua.edu.cn

元素的相对多少，用于辅助说明试样的成分与相结构的关系。

1.3 透光度测试

用紫外-可见分光光度计 (Perkin Elmer, Lambda 950, Massachusetts, USA) 测试样品在可见光范围 (400~760 nm) 内的透过率，每组样品的 2 个样品片均进行测试。

2 结果与讨论

2.1 结构和相组成

所有样品的低角度 XRD 谱 (27.5~32°) 如图 1 所示。图中不存在典型的 YSZ 单斜相峰，说明制得的样品中无 m 相。相同成分，不同烧结温度对峰位影响很小；5YSZ 的峰位相对于 3YSZ 略向左偏移。图 2 为样品在 72.5~75° 内 XRD 衍射及 Gaussian 多峰拟合的结果。其中，黑色曲线为实测衍射图像，绿色曲线为拟合峰，红色曲线为拟合峰的叠加结果，拟合峰叠加结果与实测衍射曲线高度重合，重合度均达到 99.7% 以上，拟合结果可信。由图 2 可知，不同烧结温度下的 3YSZ 和 5YSZ 均包含 t 和 t' 两相，其中，1450 °C 烧结的 3YSZ 的 XRD 图谱中约 73.6° 处可观察到非常弱的 c 相峰，其相对含量不足 1%，后文分析中忽略它的影响。

$$C(t) = \frac{A_{t(004)} + A_{t(400)}}{A_{t(004)} + A_{t(400)} + A_{t'(004)} + A_{t'(400)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$C(t') = \frac{A_{t'(004)} + A_{t'(400)}}{A_{t(004)} + A_{t(400)} + A_{t'(004)} + A_{t'(400)}} \times 100\% \quad (2)$$

其中， $A_{t(004)}$, $A_{t(400)}$, $A_{t'(004)}$, $A_{t'(400)}$ 分别表示 t, t' 相 (004) 和 (400) 峰的积分面积，结果如表 1 所示。3YSZ 以 t 相为主；随着烧结温度的升高，t 相含量逐渐提高，1500 和 1550 °C 烧结较 1450 °C 烧结 t 相含量增幅较明显，分别增长 7.05% 和 8.91%。5YSZ 以 t' 相为主，类似的，t' 相含量随着烧结温度的升高逐渐提高，1500 和 1550 °C 烧结较 1450 °C 烧结 t' 相含量分别增长 8.37% 和 9.85%。

此外，随着烧结温度升高，5YSZ 样品的 t' (004) 峰明显左移，t' (400) 峰略向右偏移，说明 t' 相晶胞参数 a 和 b 变小，c 变大，四方度 c/a 变大。以 c/a 表示四方度，不同烧结温度下的四方度分别为 1.0040 (1450 °C)，1.0051 (1500 °C) 和 1.0052 (1550 °C)。

烧结样品的显微形貌如图 3 所示。样品表面基本观察不到气孔，致密度达到 97% 以上，可用于透光度测试。3YSZ 晶粒尺寸区较小，1450 °C 烧结样品大晶粒直径为 400~500 nm，小晶粒直径为 100~150 nm，1500 °C 烧结样品大晶粒直径为 450~650 nm，小晶粒

直径为 150~200 nm，1550 °C 烧结样品大晶粒直径为 600~900 nm，小晶粒直径为 100~300 nm。3YSZ 以小尺寸晶粒为主，晶粒尺寸随烧结温度的升高而变大。5YSZ 的晶粒尺寸明显大于 3YSZ，大晶粒直径为 1.8~2.6 μm，小晶粒直径为 0.6~0.7 μm，以大尺寸晶粒为主。随烧结温度的升高，小尺寸晶粒明显长大。

对比 XRD (表 1) 和 SEM (图 3) 结果，可判断大尺寸晶粒为 t' 相，小尺寸晶粒为 t 相。EMPA 的结果 (图 4) 证实了大小尺寸晶粒的成分有所差别。由于

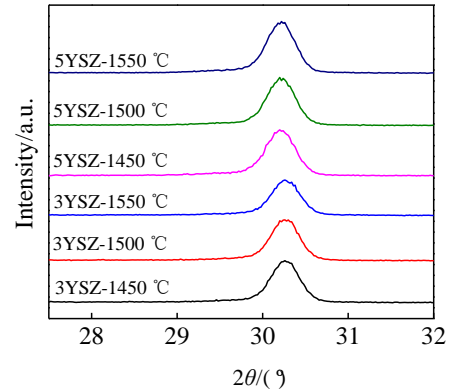


图 1 样品 27.5~32° 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the specimens in the range of 27.5~32°

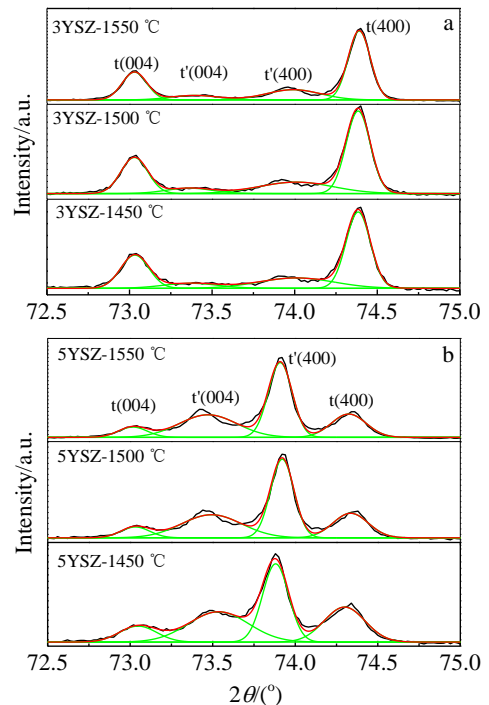


图 2 样品 {004} 晶面族的 XRD 图谱及其高斯多峰拟合结果

Fig.2 XRD patterns of {004} crystal plane family of the specimens; the multi-peak fitted patterns by the Gaussian method: (a) 3YSZ and (b) 5YSZ

5YSZ 的晶粒尺寸较大,且晶粒尺寸差别明显,用 5YSZ 进行测试。EMPA 点扫模式测试 5YSZ 中大晶粒的 ZrO₂ 相对质量分数结果如表 2 所示,每个烧结温度测试 4 个点,小晶粒尺寸过小且分布分散,无法测试。由表 2 可知,1450, 1500, 1550 °C 烧结温度下的 Zr 相对含量平均值分别为 85.8%, 85.6% 和 86.0%,均低于样品整体理论 ZrO₂ 含量 91.2% (质量分数)。由此推测必定存在 ZrO₂ 含量高于 91.2% 的晶粒,即应为小尺寸晶粒。面扫的结果进一步佐证了以上推测。

图 4a, 4b 分别为 4c 图所示样品部分中 Zr 和 Y 的相对含量,颜色越暗(右侧颜色柱体越下方)表示相应 Zr 和 Y 含量越低。可以明显看出试样中 Zr 和 Y 的含量分布不均匀。

表 1 3YSZ 和 5YSZ 在不同烧结温度下的相成分

Table 1 Phase composition of 3YSZ and 5YSZ at different sintering temperatures

T/°C	3YSZ			5YSZ		
	1450	1500	1550	1450	1500	1550
C(t)/%	62.66	69.71	71.57	33.41	25.03	23.56
C(t')/%	37.34	30.29	28.43	66.59	74.96	76.44

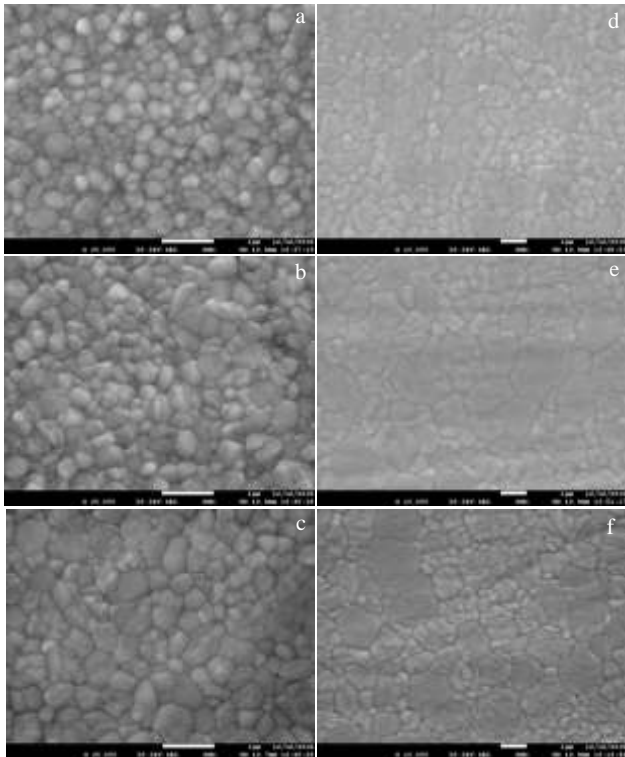


图 3 3YSZ、5YSZ 分别在 1450, 1500, 1550 °C 下烧结样品的 SEM 图片

Fig.3 SEM images of 3YSZ (a~c) and 5YSZ (d~f) at sintering temperature of 1450 °C (a, d), 1500 °C (b, e), and 1550 °C (c, f)

2.2 透光度

在可见光范围内,试样的透光率如图 5 所示。5YSZ 透光性普遍高于 3YSZ。根据 5YSZ 和 3YSZ 相组成的差异可推测,5YSZ 在可见光范围内透光性较好的原因是含有较多高透光的大晶粒 t'相。t'相具有较好透光度可能存在以下两个原因:一是由于 t'相的四

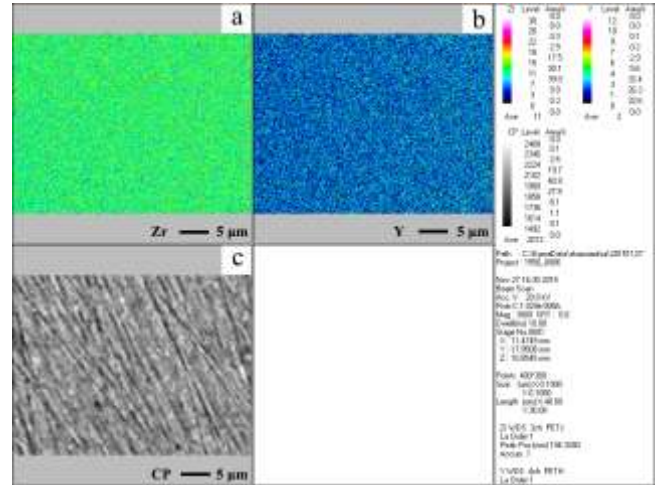


图 4 1550 °C 下烧结的 5YSZ 电子探针面扫结果

Fig.4 EMPA result of 5YSZ with sintering temperature of 1550 °C using planar sweep mode: (a) relative content of Zr, (b) relative content of Y, and (c) the selected area

表 2 5YSZ 在不同烧结温度下大晶粒中 ZrO₂ 的含量

Table 2 ZrO₂ content of 5YSZ in the larger grains at different sintering temperatures (ω/%)

T/°C	ZrO ₂ -1	ZrO ₂ -2	ZrO ₂ -3	ZrO ₂ -4	Average content
1450	85.70	85.50	86.40	85.70	85.80
1500	85.50	85.30	85.50	86.10	85.60
1550	86.00	86.00	86.70	85.40	86.00

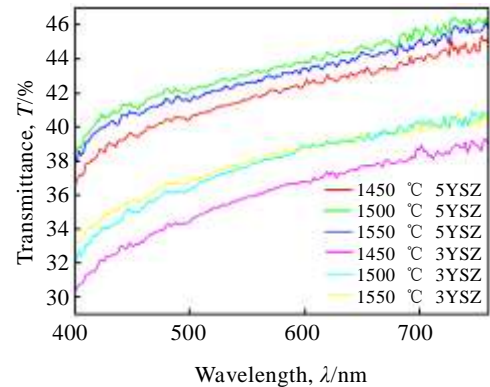


图 5 样品在可见光范围(400~760 nm)内的透光度

Fig.5 Transmittance of specimens in the visible light range (400~760 nm)

方度小, 各向异性小; 二是由于 t' 相晶粒尺寸大, 晶界所占的体积分数小, 减少了晶界散射引起的透光度降低。

比较相同成分在不同温度下烧结的样品, 1500 和 1550 °C 烧结样品的透光度均高于 1450 °C 烧结的样品。1500 和 1550 °C 烧结 5YSZ 中, 主相 t' 相含量大幅度提高, 是它们透光度较高的主要原因。此外, 小尺寸晶粒的长大减少了晶界数目, 降低了晶界散射, 进一步提高了透光度。1500 °C 烧结的 5YSZ 透光度反而高于 1550 °C 烧结样品, 可能是由于温度升高使得四方度提高, 各向异性增大, 这与晶粒长大, t' 相数目增多对透光度的影响相反。并且 1550 °C 样品的 t' 含量增长较 1500 °C 样品仅多 1.48%。2 种作用相互抵消, 使得最终 1500 °C 烧结 5YSZ 的透光度最高。3YSZ 在 1500 和 1550 °C 下烧结相较于 1450 °C 下烧结晶粒长大非常明显。晶界体积分数比大为减小, 透光度提高。

3 结 论

1) 3YSZ 和 5YSZ 均为 t 相和 t' 相两相复合, 其中

3YSZ 中 t 相含量较高, 5YSZ 中 t' 相含量较高。

2) t 相晶粒尺寸较小, 透光性较差, t' 相晶粒尺寸较大, 透光性较好。

3) t' 相在可见光范围内较好的透光性可能由两方面原因造成: 一是由于 t' 相四方度小, 四方度小的材料趋向于各项同性, 因而具有较好的透光性; 二是由于晶粒尺寸较大, 晶界体积百分比小, 晶界散射减少, 提高了透光度。

参考文献 References

- [1] Southan David E. *Australian Dental Journal*[J], 1970, 15(2): 103
- [2] Guazzato M, Albakry M, Ringer S P *et al. Dental Materials*[J], 2004, 20(5): 449
- [3] Movachan B A, Demchishin A V. *Fiz Met Metall*[J] 1969, 28(4): 83
- [4] Yan Qingyun(严庆云), He Lingling(何玲玲), Zhu Weifeng(朱伟凤). *China Patent*(中国专利), CN102028624 B[P], 2012

Influence of Phase Structure on the Transmittance of ZrO₂ Ceramics

Zhao Xiaohui, Wu Yin, Yin Xiaoran, Fan Tingting, Lin Qingyu
(Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The phase structure plays an important role in the transmittance of zirconia ceramics. In this paper, 3 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (3YSZ) and 5 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (5YSZ) were prepared, and sintered at 1450, 1500 and 1550 °C. The phase structure and constitution of the specimens were characterized by XRD, SEM and EMPA. And the transmittance of the specimens was tested by UV-Vis spectrophotometer in the visible range. The relationship between the phase structure and the transmittance was discussed. The results reveal that 3YSZ and 5YSZ both have a binary assemblage of t and t' phases, while more t phase is found in the 3YSZ, and more t' phase is found in 5YSZ, the content of which increase with the sintering temperature increasing seperately. The transmittance of 5YSZ is higher than that of 3YSZ in the visible light range. Concerning the phase structures and the transmittance of 3YSZ and 5YSZ, it is concluded that the transmittance of t' phase is higher than that of t phase.

Key words: zirconia; phase structure; transmittance; YSZ

Corresponding author: Wu Yin, Senior Engineer, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772413, E-mail: yinwu@tsinghua.edu.cn