



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103121840 A

(43) 申请公布日 2013.05.29

(21) 申请号 201210079107.0

(22) 申请日 2012.03.23

(71) 申请人 中新棠国业(北京)科技有限责任公司

地址 100023 北京市朝阳区王四营乡道口村
东京忱润业园区(一三二号)

(72) 发明人 胡永刚

(51) Int. Cl.

C04B 35/48(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

多层色半透明氧化锆全瓷牙科修复材料的制备

(57) 摘要

本发明属于陶瓷材料及其制备领域,特别涉及一种具有多层色半透明氧化锆全瓷牙科修复材料及其制备方法。该材料的化学成分为:氧化镁部分稳定四方相氧化锆,氧化镁与氧化锆摩尔含量为(2~10)%MgO、(90~98)%ZrO₂;部分稳定氧化锆中加入改性剂进行改性,改性剂与部分稳定氧化锆修复材料之间的摩尔比例为ZrO₂:改性剂=1:(0.01~0.1);向改性氧化锆修复材料中加入着色剂,着色剂与改性氧化锆修复材料含量为:着色剂(0.1~1)%,氧化锆(99~99.9)%。该方法包括如下步骤:粉体制备、混和造粒、二步法成型、排塑、烧结。与现有技术相比本发明具有制造工艺重复性好,质量稳定、性能可靠,便于生产。

1. 本专利提供一种多层色半透明氧化锆全瓷牙科修复材料及其制备方法,其特征在于该材料由部分稳定四方相氧化锆粉体、着色剂制成;同时提供一种制备多层色半透明氧化锆全瓷牙科修复材料的方法,该方法包括粉体制备、混和造粒、二步法成型、排塑、烧结等步骤;

如权利要求 1 中的半透明牙科用氧化锆修复体材料,其特征为含有权利要求 3 中的氧化镁部分稳定四方相氧化锆粉体、ZnO 或者 TiO₂ 和着色剂;氧化锆粉体与 ZnO (或者 TiO₂) 的摩尔比为 1:(0.01~0.1);上述氧化锌或者氧化钛为纳米级别,其粒级为(15~30) nm;上述着色剂为 Fe、Ce、Er、Mn 化合物中的一种或多种,着色剂的实例有 Fe₂O₃、CeO、Er₂O₃ 和 MnO 或它们的硝酸化合物,可以根据着色要求,选择它们的一种或几种,以不同的量(0.1~1)wt% 加入到上述部分稳定氧化锆粉体中。

2. 如专利要求 1 中的部分稳定四方相氧化锆粉体,其特征在于以氧化镁为稳定剂、通过水热法制备的部分稳定四方相氧化锆粉体;该材料含有(2~10)mol% MgO 和(10~98)mol %ZrO₂;粉体颗粒直径为(15~30)nm;该粉体能够用于与氧化锌或氧化钛、着色剂混合并进行加工制成多层颜色的全瓷牙科修复材料。

3. 如专利要求 3 中的水热法,其特征在于采用锆和镁的可溶性盐类的水溶液,如氢氧化锆、醋酸氧锆中的一种或一种以上作为前驱物,在水热反应釜中发生反应,升温速度(2~8) °C/min,反应温度(150~250) °C,压力(0.7~1.3) MPa,反应时间(2~4) h。

4. 如权利要求 1 中的提供一种具有多层色效果的半透明牙科用氧化锆修复体坯体的制备方法;其特征在于包括以下步骤:

a. 向权利要求 2 中着色后的牙科用氧化锆修复体材料中加入(3~4) wt% 粘合剂,球磨后进行喷雾干燥造粒;粘合剂采用高分子粘结剂,为聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚丙烯酸中的一种或一种以上;球磨采用快速球磨设备,球磨时间(2~3) 小时,在(180~220) °C 喷雾造粒,制得颗粒直径为(40~100) μm;

b. 将一定量步骤 a 得到的含不同比例着色剂的粉体依次加入到模具中,采用二步法成型,先干压成型然后再冷等静压成型;

具体为:按照块体材料重量的十分之一称取含 0.1wt% 着色剂牙科用氧化锆全瓷修复材料,加入干压模具中,采用(1~15)MPa 压力干压;然后加入块体材料十分之一重量、含 0.2wt% 着色剂的牙科用氧化锆全瓷修复材料,采用(1~15)MPa 压力干压;依次进行十次,直至加入含 1wt% 着色剂的牙科用氧化锆全瓷修复材料,采用(5~25)MPa 压力干压成型;然后在(100~300)MPa 条件下冷等静压成型,保压时间(1~30)min;

c. 将步骤 b 得到的牙科材料坯体在(800~1000) °C 条件下排塑,升温速度是(15~75) °C/h,在(400~500) °C 保温(1~3)小时,在(800~1000) °C 条件下保温(1~3)小时;

d. 将步骤 c 制备的牙科坯体材料在(1450~1550) °C 条件下烧结, 升温速度是(100~300) °C/h, 保温(1~3) 小时,以(100~250) °C/h 的速度降温至室温,得到多层色半透明氧化锆全瓷牙科修复材料。

多层色半透明氧化锆全瓷牙科修复材料的制备

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷材料及其制备技术领域,特别涉及一种具有多层色半透明氧化锆全瓷牙科修复材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 氧化锆全瓷材料由于拥有较高的力学性能(抗折强度高达 1100MPa,断裂韧性 $5\text{MP}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上)以及良好的生物相容性,在近几年被广泛用于口腔修复用冠桥材料的制备。目前通常所使用的氧化锆材料是经过氧化钇或氧化铈部分稳定的四方相氧化锆,其烧结体呈现不透明的白色,在口腔环境中不美观,所以通常要在其表面增加一层遮色瓷以掩盖其白垩色,但效果不理想。另一种方法是将氧化锆坯体浸泡在着色液中进行着色然后烧结,使得材料表面呈现类牙的颜色,但是这增加了一道工序及着色剂成本,而且着色剂是靠渗透进入陶瓷坯体内部,着色剂仅能体现在陶瓷表面,着色不均匀。另外,目前所使用的氧化锆材料光学透明性差是其最大的缺陷,不能满足口腔美学需求。

[0003] 本发明人经过艰苦研究,开发了一种新型氧化镁部分稳定的四方相氧化锆粉体和具有渐变色半透明氧化锆全瓷牙科修复材料,克服现有材料的缺陷,使氧化锆材料在满足口腔使用性能条件同时具有与人牙相匹配的颜色和半透明性,有效提高材料的美学效果;与此同时提高产品质量、降低生产成本。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种含着色剂,新型部分稳定的四方相氧化锆纳米粉体,并将这种粉体制成牙科用氧化锆修复体材料。以这种氧化锆修复体材料制成的牙坯体和假牙,克服了现有技术的缺陷,解决了氧化锆粉体颜色问题,同时还能提高其半透明性,使得牙齿颜色更加美观。本发明还提供了制造上述牙坯体的方法,通过使用上述氧化锆材料,能够有效控制生产成本和产品质量。

[0005] 根据上述目的,本发明的技术方案为:

本发明采用力学性能和生物相容性优良的氧化镁部分稳定四方相氧化锆陶瓷、着色剂作为牙科修复材料的化学组成成分,同时提供制备多层色半透明氧化锆全瓷牙科修复材料的方法包括如下步骤:粉体制备、混和造粒、二步法成型、排塑、烧结。

[0006] 具体而言,首先,本发明由以下几部分组成:

(1) 提供了一种通过水热法制备的部分稳定的四方相氧化锆粉体;采用锆和镁的可溶性盐类的水溶液作为前驱物,在水热反应釜中发生反应,升温速度 $(2\sim 8)\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,反应温度 $(150\sim 250)\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力 $(0.7\sim 1.3)\text{MPa}$,反应时间 $(2\sim 4)\text{h}$;其含有 $(2\sim 10)\text{mol}\%$ MgO 和 $(10\sim 98)\text{mol}\%$ ZrO_2 。所述的四方相氧化锆粉体的颗粒直径为 $(15\sim 30)\text{nm}$ 。该粒级颗粒能够用于与氧化锌、着色剂混合制成牙科用氧化锆修复体材料,并进行加工成多层颜色的牙坯体。

[0007] (2) 提供了一种半透明的牙科用氧化锆修复体材料,其含有本发明第一方面的部分稳定四方相氧化锆粉体、 ZnO (或者 TiO_2) 和着色剂,氧化锆粉体与 ZnO (或者 TiO_2) 的摩尔

比为 1:(0.01~0.1)。上述氧化锌或者氧化钛为纳米级别,其粒级为(15~30)nm。本发明中添加 ZnO 或者 TiO₂ 的目的是提高氧化锆烧结体的半透明性。本发明的氧化锆修复体材料还含有着色剂,所述着色剂含有 Fe、Ce、Er、Mn 中的一种或多种。着色剂的实例有 Fe₂O₃、CeO、Er₂O₃ 和 MnO 或它们的硝酸化合物,可以根据着色要求,选择它们的一种或几种,以及不同的量(0.1~1)wt% 加入到上述氧化锆修复体材料。

[0008] (3) 提供一种具有多层色效果的半透明的牙科用氧化锆修复体坯体的制备方法。其特征在于包括以下步骤:

a. 向本发明(2)中着色后牙科用氧化锆修复体材料中加入(3~4)wt% 粘合剂,球磨后进行喷雾干燥造粒;

b. 将一定量步骤 a 得到的含不同比例的着色剂的粉体依次加入模具中摇匀,采用二步法成型,先干压成型然后再冷等静压成型。

[0009] c. 在(800~1000)℃条件下排塑,升温速度是(45~75)℃/h,在(400~500)℃保温(1~3)小时,在(800~1000)℃条件下保温(1~3)小时。

[0010] d. 在(1450~1600)℃条件下烧结,升温速度是(100~300)℃/h,保温(1~3)小时,以(100~250)℃/h 的速度降温至室温。

[0011] 在上述方法中,步骤 a 中粘合剂采用高分子粘结剂为聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚丙烯酸中的一种或一种以上。采用快速球磨设备,球磨时间(2~3)小时,在(180~220)℃喷雾造粒,制得颗粒直径为(40~100)μm。

[0012] 步骤 b 中按照块体材料重量的十分之一称取的含 0.1wt% 着色剂牙科用氧化锆修复体材料加入干压模具中,采用(2~15)MPa 压力干压;然后加入块体材料的十分之一重量含 0.2wt% 着色剂的牙科用氧化锆修复体材料,摇匀后采用(2~15)MPa 压力干压。依次进行十次,直至加入含 1wt% 着色剂的牙科用氧化锆修复体材料;然后采用(15~25)MPa 压力干压成型;在(150~300)MPa 条件下冷等静压成型;保压时间(10~30)min。

[0013] 等静压成型具有成型密度高的优点,从而保证烧结后陶瓷产品的密度大于 6.0g/cm³;成型坯体烧结收缩小,总的线收缩率为(10~20)%,变形小,保证了产品尺寸精度。

[0014] 所制备的氧化锆全瓷牙科修复材料的综合性能好:抗弯强度(900~1150)MPa,断裂韧性(10~15)MPa·m^{1/2},弹性模量(140~160)MPa,维氏硬度(1200~1450)MPa。

[0015] 实验证明:本发明制造工艺重复性好,产品质量稳定、性能可靠,便于工业化生产。

[0016] 为进一步阐述本发明的具体技术内容,下面以具体实例说明氧化锆全瓷牙冠的制备过程的每一个步骤。

具体实施方式

[0017] 实施例 1 用水热法制备 MgO 部分稳定氧化锆粉体

配置 0.95mol/l ZrOCl₂, 0.05mol/l Mg(NO₃)₂ 混合溶液,在搅拌条件下加入氨水作为沉淀剂,控制 pH 值 8~9。然后过滤沉淀物,并洗涤直至洗涤液中不含 Cl⁻ (可用 0.1mol/l 硝酸银溶液检测)。将所得沉淀物和适量去离子水(约为沉淀物重量的(2~3)倍)混合后置于水热反应釜内,密闭升温,升温速度 4℃/min,反应温度 180℃,压力 1MPa,反应时间 2h,得到 MgO-ZrO₂ 粉体悬浮液,经过过滤后在 120℃烘干 24h,得到 MgO 部分稳定的 ZrO₂ 粉体。通过透射电镜可以观察到粉体粒径约为 18nm。

[0018] 实施例 2 半透明的牙科用氧化锆修复体材料的制备

用 123g 按实施例 1 的方法制得的部分稳定四方氧化锆粉体、4g ZnO 和着色剂 0.5g CeO₂、0.5g Er₂O₃、0.2g MnO 混合,再加入 3wt%PVA,进行快速球磨 2h,在 180℃喷雾造粒,制得牙科用氧化锆修复体材料,颗粒直径为约为 50 μm。

[0019] 实施例 3 半透明的牙科用氧化锆修复体材料的制备

用 123g 按实施例 1 的方法制得的部分稳定四方氧化锆粉体、4g ZnO 和着色剂 0.05g CeO₂、0.05g Er₂O₃、0.02g MnO 混合,再加入 4wt%PVA,进行快速球磨 2.5h,在 200℃喷雾造粒,制得牙科用氧化锆修复体材料,颗粒直径为约为 48 μm。

[0020] 实施例 4 多层色效果的半透明的牙科用氧化锆修复体坯体的制备

称取 1g 含 0.1wt% 着色剂牙科用氧化锆修复体材料加入干压模具中,采用 2MPa 压力干压;称取 1g 含 0.2wt% 着色剂的牙科用氧化锆修复体材料,摇匀后采用 2MPa 压力干压。依次进行十次,直至加入含 1wt% 着色剂的牙科用氧化锆修复体材料;然后采用 15MPa 压力干压成型;在 200MPa 条件下冷等静压,保压 15min;在 800℃条件下排塑,升温速度是 50℃/h,在 400℃保温 2 小时,在 800℃条件下保温 2 小时。

[0021] 实施例 5 多层色效果的半透明的牙科用氧化锆修复体的制备

将实施例 4 中所制备的坯体材料在 1500℃条件下烧结,升温速度是 150℃/h,在 1500℃保温 2 小时,以 100℃/h 的速度降温至室温。得到具有多层色半透明效果的牙科用氧化锆修复体,其抗弯强度为 1000MPa,断裂韧性为 12MPa·m^{1/2},弹性模量 145MPa,维氏硬度 1300MPa。