

# 负热膨胀材料 $Zr_2WP_2O_{12}$ 调控牙科氧化锆陶瓷膨胀系数的研究

郑现涛 程涛

**摘要** 目的 介绍一种调节牙科氧化锆( $ZrO_2$ )热膨胀系数(CTE)的方法,减少临床因氧化锆核瓷与饰瓷CTE不匹配导致饰瓷的崩瓷。方法 采用固相烧结法制备 Upcera  $ZrO_2/Zr_2WP_2O_{12}$  复合陶瓷。采用 X 射线衍射(XRD)、热膨胀仪(DIL)、扫描电子显微镜(SEM)对样品进行测试和分析,并测试和分析了制备的复合陶瓷样品的力学性能。结果

Upcera  $ZrO_2/Zr_2WP_2O_{12}$  复合陶瓷的CTE在一定小范围内 [ $Zr_2WP_2O_{12}$ (ZWP)的质量分数 < 3 wt%] 随着负热膨胀材料(NTE)ZWP的增加而逐渐降低。当负热膨胀材料ZWP的质量分数为2 wt%时,Upcera  $ZrO_2/ZWP$  复合陶瓷的力学性能最佳,与Upcera  $ZrO_2$  陶瓷制备的样品接近,差异无统计学意义( $P > 0.05$ ),此时复合陶瓷的膨胀系数为  $9.6 \times 10^{-6}/^\circ C$ ,介于Upcera  $ZrO_2$ 与饰瓷之间。结论 负膨胀材料ZWP可以有效调节Upcera  $ZrO_2$ 的膨胀系数,两者复合而成的复合陶瓷的膨胀系数介于Upcera  $ZrO_2$ 与饰瓷之间,且能够满足临床对力学性能的要求。

**关键词** 氧化锆; 饰瓷; 热膨胀系数; 负热膨胀材料;  $Zr_2WP_2O_{12}$

中图分类号 R 783.1

文献标志码 A 文章编号 1000-1492(2019)01-0085-05  
doi: 10.19405/j.cnki.issn1000-1492.2019.01.017

氧化锆(zirconia,  $ZrO_2$ )全瓷冠解决了纯  $ZrO_2$  不具备天然牙半透明色的问题,但相比于其他全瓷及金属烤瓷修复体,更容易出现崩瓷<sup>[1]</sup>。为增加核瓷与饰瓷的结合强度,国内外的研究重点在于  $ZrO_2$  核瓷的表面处理<sup>[2]</sup>。饰瓷在烧结降温过程中,因与核瓷热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)的差异而产生残余应力,较大的残余应力可引起崩瓷和脱瓷<sup>[3]</sup>,因此CTE的匹配<sup>[4-5]</sup>是影响核瓷与饰瓷结合强度的重要影响因素之一。国产3Y-TZP  $ZrO_2$  在25~600 °C之间的CTE约为  $10.5 \times$

$10^{-6}/^\circ C$ <sup>[6]</sup>,而饰瓷的约为  $7.07 \times 10^{-6}/^\circ C \sim 9.6 \times 10^{-6}/^\circ C$ <sup>[7-8]</sup>,两者匹配性较差。该实验创新性地采用负热膨胀材料(negative thermal expansion materials, NTE)  $Zr_2WP_2O_{12}$ (简称ZWP)与国产爱尔创氧化锆(Upcera  $ZrO_2$ )复合,制备Upcera  $ZrO_2/ZWP$  复合陶瓷,使调节后的氧化锆复合陶瓷的CTE与饰瓷接近,并检测了复合陶瓷抗弯强度和弹性模量。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

**1.1.1 材料** ZWP粉末(实验前期已制备),分析纯  $SiO_2$ , 分析纯  $Al_2O_3$ , Upcera  $ZrO_2$  粉末(Upcera  $ZrO_2$  素坯研磨所得,其成分:  $ZrO_2 \geq 92.2\%$ ,  $Y_2O_3: 4.5\% \sim 6.0\%$ ,  $HfO_2 \leq 0.8\%$ ,  $Al_2O_3 \leq 0.5\%$ , 其他氧化物  $\leq 0.5\%$ )。

**1.1.2 实验设备** 电子分析天平(R2140)购自美国奥豪斯公司;粉末压片机购自天津市科器高新技术有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9076A)购自上海浦东荣丰科学仪器有限公司;微型等静压机购自太原中平科技股份有限公司;高温箱式炉(AY-BF-666-170)购自河南安迪高温制品有限公司;热膨胀仪(LINSEIS DIL L76)购自德国林赛斯公司;X射线衍射仪(Bruker D8 Advance)购自荷兰帕纳科公司;电子扫描显微镜(EVO15)购自日本JEOL公司;行星磨磨机(MS-5F)购自合肥科晶材料技术有限公司;电子万能试验机(WDW-5C)购自上海华龙测试仪器股份有限公司。

**1.2 方法** 本实验共设计6组,第1组为对照组,各组的成分及其质量分数见表1。

**1.2.1 各组实验样品的制备与烧结** 按照表1分别称量各组材料,在行星磨磨机中研磨10 h后放入120 °C鼓风干燥箱中0.5 h。分别称量各组已混合的粉末,在模具中压制直径为8 mm,长度5 mm的圆柱状压片,每组3个;规格5 mm × 10 mm × 40 mm的长方体试件,每组5个。将上面所有样品放入微型等静压机中,在325 MPa压力下保持30 min。然后在1480 °C箱式高温炉中保温4 h。每组的3个

2018-08-01 接收

基金项目: 中国博士后科学基金项目(编号:2017T100805);河南省科技攻关项目(编号:182102310015)

作者单位: 郑州大学第一附属医院口腔科, 郑州 450052

作者简介: 郑现涛,男,硕士研究生;

程涛,男,主任医师,硕士生导师,责任作者, E-mail: zzsqqy@sina.com

圆柱状压片,随机编号 1 号、2 号、3 号,1 号压片用来测试 CTE; 2 号压片用于电子扫描电镜观察; 3 号压片用于测试 X 射线衍射; 每组的 5 个长方体试件用以测试三点弯曲强度和弹性模量。

表 1 各组成成分及质量分数

组别	成分	质量分数
第一	Upcera ZrO <sub>2</sub>	100 wt%
第二	Upcera ZrO <sub>2</sub> 、ZWP、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96 wt%、1 wt%、2 wt%、1 wt%
第三	Upcera ZrO <sub>2</sub> 、ZWP、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95 wt%、2 wt%、2 wt%、1 wt%
第四	Upcera ZrO <sub>2</sub> 、ZWP、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94 wt%、3 wt%、2 wt%、1 wt%
第五	Upcera ZrO <sub>2</sub> 、ZWP <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93 wt%、4 wt%、2 wt%、1 wt%
第六	Upcera ZrO <sub>2</sub> 、ZWP、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92 wt%、5 wt%、2 wt%、1 wt%

**1.2.2 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷的表征及物理性能检测**

① X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 检查物相组成 (Cu 靶, K $\alpha$  线, 波长  $\lambda = 0.15405$  nm, 扫描范围 10° ~ 80°);

② 热膨胀仪 (dilatometer, DIL) 测试膨胀性质, 升温速率为 5 °C/min, 测试温度为 25 ~ 600 °C);

③ 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察样品的表面微观形貌;

④ 微机控制电子万能试验机测试三点弯曲实验: 加载头直径 10 mm, 每组试件跨距均为 20 mm, 加载载荷 5 kN, 加载速率 0.2 mm/min。

**1.3 统计学处理** 采用 SPSS 17.0 进行统计分析, 数据以  $\bar{x} \pm s$  表示, 检验水准  $\alpha = 0.05$ , 以  $P < 0.05$  为差异有统计学意义。利用 S-K 检验方法和 Levene 检验方法对各组样品的抗弯强度和弹性模量进行正态性检验和方差齐性检验, 结果均服从正态分布和方差齐性。各组间定量资料比较采用单因素方差分析, 第一组与其余各组之间的比较采用独立样本  $t$  检验。

## 2 结果

### 2.1 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷的 XRD 图谱

第三组 (C)、第六组 (B) 的 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷的 XRD 衍射图, 作为此实验复合陶瓷的 XRD 分析对象。① 对比 B、C、D 的峰, 可以看出复合陶瓷的主要成分为 ZrO<sub>2</sub>; ② 对比 A、B、C 的峰可以看出 ZWP 对应的峰比较少, 呈散在分布, 见图 1。这

说明 Upcera ZrO<sub>2</sub> 和 ZWP 之间并没有发生化学反应, 仍为独立的相。

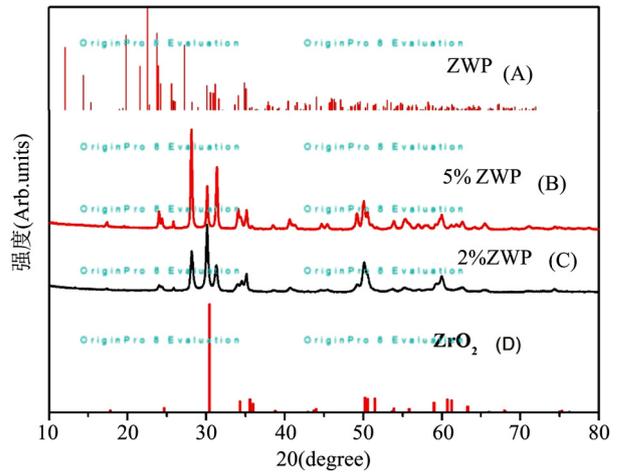


图 1 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷的 XRD 图谱

A: 标准的 ZWP 衍射图; B: 第六组复合陶瓷的 XRD 图谱; C: 第三组复合陶瓷的 XRD 图谱; D: 标准的 ZrO<sub>2</sub> 衍射图

### 2.2 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷的膨胀性质

各组样品和 ZWP 从室温到 400 °C 的长度的相对变化量 (dL/L) 随温度的变化曲线见图 2。直线的斜率代表着复合陶瓷的 CTE, 从图中可以看出: ① 随着 ZWP 含量的增加, 复合陶瓷的 CTE 逐渐减小; ② ZWP 的含量在 1% 和 2% 时复合陶瓷的 CTE 线性较好, 表示复合陶瓷随线性温度变化膨胀变化率较为稳定。③ ZWP 的含量在 3% 时开始出现 CTE 不稳定现象, 膨胀曲线出现大幅度弯曲, 尤其在 300 °C ~ 400 °C 时, 曲线斜率变小, 复合陶瓷随温度升高, 长度的相对变化量逐渐降为零。ZWP 能有效调节氧

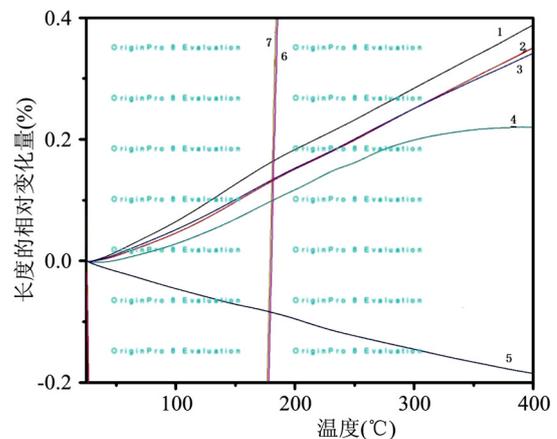


图 2 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷的膨胀曲线图

1~4: 第一组至第四组的膨胀曲线; 5: ZWP 的膨胀曲线; 6、7: 第五组和第六组的膨胀曲线

化锆的 CTE 超过 3% 便会出现异常现象。④ ZWP 的含量在 4% 和 5% 时 ZWP 的含量已经过高, 复合材料的膨胀曲线变得紊乱无规律。采用数据分析和绘图软件 Origin 8 Evaluation 处理热膨胀仪得到数据, 可以得到各样品从室温到 400 °C 之间的平均 CTE。鉴于第五组和第六组的曲线无法精确计算, 所以只计算出其余各组的 CTE, 第一组至第四组的 CTE 分别为:  $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,  $9.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,  $9.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,  $6.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。可以看出: Upcera ZrO<sub>2</sub> 的 CTE 已被成功地从  $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  调节到  $6.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

### 2.3 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷的 SEM 图谱

图 3 ~ 7 均是第四组 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷的 SEM 图。SEM 图中可以看出: ① 复合陶瓷的致密度较高, 在放大 30 000 倍的情况下也只是见到很少空隙; ② 复合陶瓷的颗粒形态较为规则, 大小均匀, 氧化锆颗粒的大小尺寸约为 0.5 μm, 达到亚微米级 ZWP 颗粒的大小尺寸为 1 ~ 2 μm; ③ 样品的微观组织为嵌入式的复合结构, 近圆形的 ZrO<sub>2</sub> 颗粒包裹在片状或块状的 ZWP 周围, 形成固熔体, ZrO<sub>2</sub> 颗粒与 ZWP 颗粒之间界面清晰, 这与 XRD 的结果

一致, 说明 ZrO<sub>2</sub> 并未与 ZWP 发生反应, 达到复合目的; ④ 图中 D 疑为 SiO<sub>2</sub> 熔融后结晶形成的絮状晶体结构, 该结构的存在为后期研究 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷与饰瓷之间的化学结合力奠定了基础。

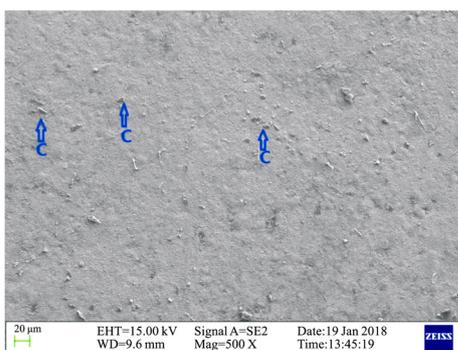


图 3 复合陶瓷 SEM 图 ×500  
C: 样品表面残留砂纸上的杂质

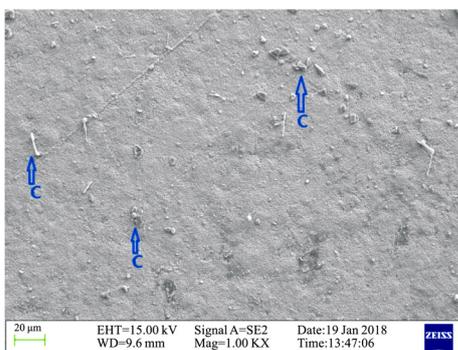


图 4 复合陶瓷 SEM 图 ×1 000  
C: 样品表面残留砂纸上的杂质

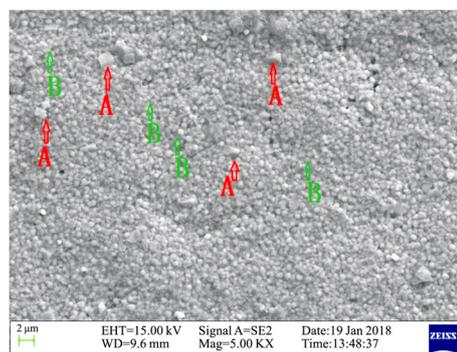


图 5 复合陶瓷 SEM 图 ×5 000  
A: ZrO<sub>2</sub> 颗粒; B: ZWP 颗粒

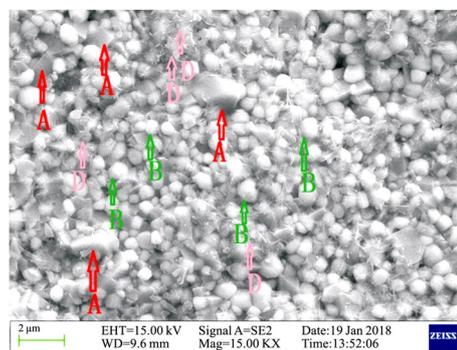


图 6 复合陶瓷 SEM 图 ×15 000  
A: ZrO<sub>2</sub> 颗粒; B: ZWP 颗粒; D: 疑为 SiO<sub>2</sub> 熔融后结晶而成的絮状晶体结构

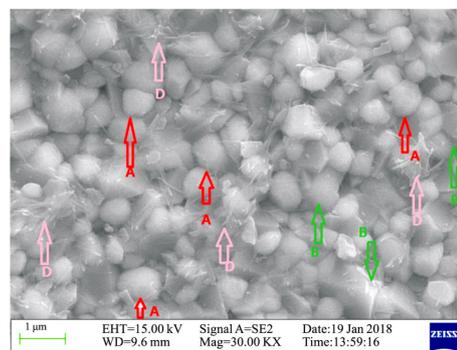


图 7 复合陶瓷 SEM 图 ×30 000  
A: ZrO<sub>2</sub> 颗粒; B: ZWP 颗粒; D: 疑为 SiO<sub>2</sub> 熔融后结晶而成的絮状晶体结构

### 2.4 各组样品的三点弯曲强度和弹性模量 每组样品三点弯曲强度总体均数和三点弯曲弹性模量总

体均数见表 2。从表可以看出: ① Upcera ZrO<sub>2</sub> 样品平均抗弯曲强度和平均弹性模量分别为 284.01 MPa、10.84 GPa, 而商家提供的 Upcera ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的抗弯曲强度 1 000 MPa、200 GPa, 前期实验检验高温炉时烧结的 Upcera ZrO<sub>2</sub> 素坯抗弯强度达到 996 MPa, 由此可见, 本实验样品的制备条件影响到复合陶瓷的真实值。② 随着负膨胀材料 ZWP 含量的增加, Upcera ZrO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 复合陶瓷的三点弯曲强度和弹性模量, 整体趋势是逐渐降低, 但第二组的样品三点弯曲强度和弹性模量比第三组小。6 组抗弯强度单因素方差分析结果:  $F = 53.647, P < 0.05$ , 6 组抗弯强度之间至少两组之间差异有统计学意义; 6 组弹性模量单因素方差分析结果:  $F = 9.719, P < 0.05$ , 6 组弹性模量之间至少两组之间差异有统计学意义。以第一组的样品三点弯曲强度的平均值 284.01 MPa, 弹性模量的平均值 10.84 GPa 为对照组, 分别与其余各组进行独立样本 *t* 检验, 得到 *P* 值, 见表 2。结果只有第三组的抗弯强度和弹性模量与第一组接近, 差异无统计学意义 ( $P > 0.05$ )。其余各组与第一组差异均有统计学意义 ( $P < 0.05$ )。这说明若是以第一组为标准, 第三组的抗弯强度和弹性模量均能满足临床要求, 其余组达不到临床要求。

表 2 各组样品抗弯强度和弹性模量值

组别	样本量	项目一		项目二	
		抗弯强度(MPa)	<i>P</i> 值	弹性模量(GPa)	<i>P</i> 值
第一	5	284.01 ± 58.61	1.000	10.84 ± 2.65	1.000
第二	5	185.32 ± 24.73	0.001*	7.41 ± 1.02	0.001*
第三	5	282.69 ± 4.93	0.581	10.56 ± 0.86	0.106
第四	5	168.63 ± 21.01	<0.001*	6.71 ± 0.68	<0.001*
第五	5	70.33 ± 3.46	<0.001*	3.05 ± 0.35	<0.001*
第六	5	40.98 ± 7.46	<0.001*	1.93 ± 0.38	<0.001*

与第一组比较: \*  $P < 0.05$

### 3 讨论

ZrO<sub>2</sub> 与饰瓷的界面的结合强度是全瓷修复体中最薄弱的环节<sup>[9]</sup>。Belli et al<sup>[10]</sup> 研究了 ZrO<sub>2</sub> 核瓷与饰瓷 CTE 的差距对残余应力的影响, 证实当两者 CTE 接近时( +0.3 ppm/°C ) 比相差 1.4 ppm/°C 有更少的残余应力, 从而减少全瓷冠的失败。材料的 CTE 具有加和性, NTE 常与其他材料复合, 理论上来说, 复合材料的 CTE 可以任意调控的<sup>[11]</sup>。Zhang et al<sup>[12]</sup> 将负热膨胀材料 ZWP 与 ZrO<sub>2</sub> 复合, 制备出 ZWP/ZrO<sub>2</sub> 复合材料, 实验表明随着负热膨胀材料

ZWP 的含量增加, 复合材料的 CTE 可以从  $4.1 \times 10^{-6}/K$  调整到  $-3.3 \times 10^{-6}/K$ 。本实验通过负膨胀材料 ZWP 与 Upcera ZrO<sub>2</sub> 的复合, 成功制备出 CTE 介于 ZrO<sub>2</sub> 核瓷与饰瓷之间的 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷, XRD 及 SEM 相互佐证两者之间没有发生化学反应, 而是形成了共熔体。复合陶瓷中的 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 一方面便于后期增加与饰瓷之间的化学结合, 另一方面, 复合陶瓷中的 SiO<sub>2</sub> 在高温条件下产生液相<sup>[13]</sup>, 有利于复合陶瓷的致密性。下一步实验还需进一步探究图 7 中絮状晶体结构是否为 SiO<sub>2</sub>。

ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的力学性能与粉体粒径、陶瓷成型方法等关系密切。ZrO<sub>2</sub> 的相变温度会随着粉体颗粒直径的减小而降低, 当颗粒足够小时能使高强度的四方 ZrO<sub>2</sub> 保存至室温。当晶粒尺寸介于临界相变增韧尺寸范围内, 就可以在应力诱导下引发 ZrO<sub>2</sub> 的马氏体相变增韧, 增加 ZrO<sub>2</sub> 的机械强度。李翔等<sup>[14]</sup> 研究了原料粉体的粒径( 301.9 ~ 444.8 nm) 对氧化钇稳定的四方多晶氧化锆陶瓷( Y-TZP) 晶粒尺寸和断裂韧性的影响, 显示随着粉体粒径的减小, Y-TZP 的晶粒尺寸逐渐增大, 应力诱导相变量增加, 断裂韧性增大, 当粉体粒径为 301.9 nm 时, 应力诱导相变量和断裂韧性均达到最大。ZrO<sub>2</sub> 成型压力也会对其力学性能产生影响, 随着压力的增加, ZrO<sub>2</sub> 颗粒的迁移距离减少, 坯体气孔含量相对减少, 有利于烧结和致密化<sup>[15]</sup>, 但压力太高会使 ZrO<sub>2</sub> 晶粒尺寸超过临界相变尺寸, 致使冷却过程中产生了一定量的单斜相 ZrO<sub>2</sub>, 降低力学性能。本实验样品粉体颗粒未能达到纳米级, 且颗粒大小均一性较商家的坯体差, 这就影响到马氏体增韧的效果; 样品成型压力开始可能过大, 另外微型等静压机的压力未能保持稳定, 而是在不断降低, 成型压力的大小未得到保证; 商家的坯体经过初步烧结后直接进行二次烧结, 而本实验是将已经初步烧结的坯体研磨再成型烧结, 破坏了初步烧结时的坯体致密结构。因此实验样品的粉体粒径, 成型后的样品致密性与商家初步烧结的坯体存在很大差距, 这必然会影响到 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP 复合陶瓷的真实强度, 真实值应该远大于测量值。若达到商家的制作工艺, 第一组样品是能达到临床要求的, 所以本实验以第一组 Upcera ZrO<sub>2</sub> 制备的样品作为对照组, 减少实验因素对实验结果造成的影响, 综合比较分析, 第三组的复合材料的综合性能最佳, 与第一组差异无统计学意义, 也就是说达到商家制作工艺的基础上 Upcera ZrO<sub>2</sub>/ZWP

复合陶瓷的机械性能是可以满足临床要求的,达到了实验目的,为后期与饰瓷结合的研究奠定基础。

比较六组的 CTE,对于前四组来说,CTE 随着 ZWP 的含量增加而逐渐降低,说明负膨胀材料 ZWP 对 Upcera ZrO<sub>2</sub> 的 CTE 能有效调节。但对于最后两组 膨胀曲线却出现异常现象,以及第二组的机械性能比第三组低,这些问题的原因很可能与 ZWP 的含量有关,过高或过低的含量影响到了调控的机制,具体原因有待进一步探索。

### 参考文献

- [1] Preis V, Letsch C, Handel G, et al. Influence of substructure design, veneer application technique, and firing regime on the *in vitro* performance of molar zirconia crowns[J]. *Dent Mater*, 2013, 29(7): e113-21.
- [2] 蒋晓芳. 不同表面处理方式对氧化锆基底一饰瓷双层瓷结合性能影响的研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [3] Sebastiani M, Massimi F, Merlati G, et al. Residual micro-stress distributions in heat-pressed ceramic on zirconia and porcelain-fused to metal systems: analysis by FIB-IC ring-core method and correlation with fracture toughness[J]. *Dent Mater* 2015, 31(11): 1396-405.
- [4] 林 苇, 朱智敏, 凤渝蓉, 等. 循环载荷对两种不同底层瓷的复层结构陶瓷强度的影响[J]. *安徽医科大学学报*, 2013, 48(10): 1225-7.
- [5] Naji G A, Omar R A, Yahya R. Influence of sodalite zeolite infiltration on the coefficient of thermal expansion and bond strength of all-ceramic dental prostheses[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2017, 67: 135-43.
- [6] 秘婷婷. 国产 RF 型氧化锆陶瓷与国外同类产品相关性能的对比研究[D]. 西安: 第四军医大学, 2011.
- [7] 王 航, 巢永烈, 廖运茂, 等. 一种全瓷桥核型材料与饰瓷的热匹配性研究[J]. *临床口腔医学杂志*, 2000, 16(4): 230-1.
- [8] 丁 洁, 王伟峰, 辛海涛, 等. 不同厚度饰瓷与基底瓷双层结构全瓷桥残余应力的有限元分析[J]. *临床口腔医学杂志*, 2012, 28(6): 333-6.
- [9] Al-Amleh B, Neil W J, Lyons K, et al. Influence of veneering porcelain thickness and cooling rate on residual stresses in zirconia molar crowns[J]. *Dent Mater*, 2014, 30(3): 271-80.
- [10] Belli R, Frankenberger R, Appelt A, et al. Thermal-induced residual stresses affect the lifetime of zirconia-veneer crowns[J]. *Dent Mater*, 2013, 29(2): 181-90.
- [11] 戚瑞琼. Zr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>WO<sub>12</sub> 及其复合材料的制备与性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [12] Zhang Z P, Sun W, Liu H, et al. Synthesis of Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites with adjustable thermal expansion[J]. *Front Chem*, 2017, 5: 105.
- [13] 李小倩. 基于 MAM 自由成形技术的 ZrO<sub>2</sub> 全瓷牙冠制备工艺研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [14] 李 翔, 张秀香, 戴姣燕, 等. 粉体粒径对氧化锆陶瓷断裂韧性的影响[J]. *机械工程材料*, 2016, 40(10): 75-8.
- [15] 陈 诚. 氧化锆烧结过程的原位测量及致密化机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.

## Study on the adjustment of the expansion coefficient of dental zirconia ceramic with the negative thermal expansion material Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub>

Zheng Xiantao, Cheng Tao

(Dept of Prosthodontics, The First Affiliated Hospital of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract Objective** To introduce a method of adjusting the coefficient of thermal expansion of dental zirconia ceramic, which contributing to reduce the chipping of the veneering porcelain caused by the mismatch of the expansion coefficients of zirconia and veneering porcelain. **Methods** Upcera ZrO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> composite ceramic was synthesized by solid-state reaction method. XRD, DIL and SEM were used to test and analyze the composite samples and mechanical properties of the composite samples were investigated too. **Results** The expansion coefficients of Upcera ZrO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> composites decreased with the mass fraction of the negative thermal expansion material (NTE) Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> increasing in a small range (the mass fraction of Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> < 3%). When the weight percentage of Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> was 2%, the mechanical properties of the Upcera ZrO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> composites were best and close to Upcera ZrO<sub>2</sub>, without any statistical significance ( $P > 0.05$ ). And its expansion coefficient was  $9.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , between the expansion coefficients of zirconia and veneering porcelain. **Conclusion** The negative thermal expansion material Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> can adjust the expansion coefficient of Upcera ZrO<sub>2</sub> effectively. And the expansion coefficient of Upcera ZrO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> composite is between the expansion coefficients of zirconia and veneering porcelain. Mechanical properties of Upcera ZrO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> composite can meet the clinical requirements.

**Key words** zirconia; veneering porcelain; coefficient of thermal expansion; negative thermal expansion materials; Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub>