

中国科学院硅酸盐化学与工学研究所专刊

瓷牙的研究和試制

郭演仪 周 仁 吳敬賢

3.1

1

2

中国科学院硅酸盐化学与工学研究所專刊

瓷牙的研究和試制

郭演仪 周 仁 吳敬賢

科 学 出 版 社

1961

內 容 簡 介

本书是一篇有关提高瓷牙质量的研究报告。书中首先对国外优质瓷牙和国产瓷牙作了研究并在这一基础上找出提高质量的方向和一些技术条件。

本书内容分为两部分：(1)国内外瓷牙样品的研究；(2)优质瓷牙的试制及其性能的检定。前者包括胎、釉的化学成分，显微组织，物理性能以及烧成温度等；后者包括瓷牙胎、釉原料的选择，胎、釉的配方，辅助材料胶合剂和着色剂的选择和用量，工艺过程以及成品的检定等。试制的瓷牙其物理性能在若干方面已较国外名牌产品为优而其烧成温度则较低，因此有利于生产。

本书可供有关工厂技术人员、口腔科医务和技术人员、高等医学院校及从事硅酸盐研究和教学者的参考。

瓷 牙 的 研 究 和 试 制

郭演仪 周 仁 吳敬賢

*

科 学 出 版 社 出 版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

*

1961 年 10 月第 一 版

书号：2406 字数：18,000

1961 年 10 月第一次印刷

开本：850×1168 1/32

(京) 0001—2,200

印张：3/4 插页：3

定价：0.25 元

目 录

一、前言.....	1
二、国内外瓷牙样品的研究.....	2
三、瓷牙的試制.....	7
四、瓷牙試制工艺过程.....	16
五、总结.....	19

一、前 言

瓷牙在我国目前虽已有一定数量的生产，但其质量较差，不能满足口腔医师使用上的要求。制品主要的缺点是瓷牙本质的强度低和热稳定性差，以致在临床使用过程中往往发生断裂破碎现象。质量较高的瓷牙还需依靠国外进口，致使国家每年需支出一定数量的外汇。为了提高国产瓷牙的质量，以满足齿科医疗部门的需要，1959年中国科学院前冶金陶瓷研究所接受了上海市卫生局所提出的瓷牙研究试制任务，由该局组织了齿科材料生产单位技术人员参加这项工作。在进行研究中，该局韩文信顾问不时来所指教，并以他历来所收集的各国瓷牙标本见赠，以供研究。

有关瓷牙的研究技术资料，国外多属保密，国内更为缺乏，因此我们在进行研究除参考所得到的少数文献资料^[1-3]外，并对国外瓷牙实样进行了分析和研究，特别对美国齿科供应公司(Dentists Supply Co.)出品的“New Hue”牌瓷牙作了比较详细的研究，借作参考，并与试制品作比较。

本工作以硼硅质玻料为基础进行了瓷牙的研究和试制，因为硼硅质玻璃所具备的物理-化学性能比长石质玻璃优越得多。本工作包括对国内外瓷牙样品的研究和实验室瓷牙的研究和试制，并确定实验室试制瓷牙的工艺过程。

二、国内外瓷牙样品的研究

由于瓷牙的詳細研究資料較為缺乏，我們对各国名牌瓷牙样品进行了研究，特別着重研究了美国齿科供应公司出品的“New Hue”牌瓷牙，对目前国产“奇异”牌瓷牙样品亦作了研究。

1. 化学成分

曾对美国“New Hue”牌瓷牙，日本“Bio”牌瓷牙，德国“Naturadent”牌瓷牙以及国产“奇异”牌瓷牙样品进行化学分析，分析結果列于表1中。

表1 国内外瓷牙样品的化学分析

国 別 和 牌 名	氧 化 物 含 量 %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	总計
美 国 “New Hue”	胎 69.50	16.45	—	11.71	2.37	痕量	0.10	0.24	0.19	—	100.56
	釉 66.33	18.13	—	13.45	2.51	痕量	0.15	0.22	—	—	100.79
日 本 “Bio”	71.55	15.77	0.36	9.84	1.59	痕量	0.04	0.20	0.31	—	99.66
德 国 “Naturadent”	71.99	15.79	—	9.92	1.83	痕量	—	0.23	0.30	—	100.06
国 产 “奇 异”	74.89	8.17	6.34	4.25	3.53	0.82	0.86	0.21	0.24	1.68	100.99

美国“New Hue”牌瓷牙胎、釉的分析，是将瓷牙样品敲碎后，經人工拣选分开胎、釉进行的。

2. 显微镜观察

美国“New Hue”牌瓷牙的显微照相如图版I，1、2、3、4图所示。瓷牙明显的分成牙胎和牙釉两部分，牙釉部分透明度很高，几乎全是玻璃体。在胎、釉中分散着一定数量的气泡，其大小約为

0.01~0.08 毫米。釉中仅有极稀少的石英颗粒分散着，胎中则分散着相当量的石英细颗粒，石英颗粒的大小约为 0.01~0.06 毫米，呈不规则块状均匀地分布着。

图版 II, 1、2、3、4 图为日本“Bio”牌瓷牙的显微照相。瓷牙的胎、釉分层，但界限不甚明显，气泡含量比“New Hue”牌少，其大小约为 0.01~0.06 毫米。胎与釉中皆有石英细颗粒分布着，胎比釉中的石英含量较多，石英颗粒大小约为 0.005~0.06 毫米，密集分布于其中。

图版 III, 1、2、3、4 图为德国“Naturadent”牌瓷牙，亦分胎、釉两层，界限比日本“Bio”牌瓷牙明显些，但不及美国的“New Hue”牌瓷牙。瓷牙本身很致密，气泡极少，气泡大小约为 0.03 毫米。胎釉中皆含有石英，釉中较胎中的石英含量低，石英的颗粒大小约为 0.004~0.04 毫米，呈不规则形状分布着。

从致密程度来看，日本“Bio”牌和德国“Naturadent”牌瓷牙都可能是于真空条件下烧成。“New Hue”牌瓷牙气泡量稍多，可能是未经真空烧成。

国产“奇异”牌瓷牙的显微照相如图版 IV, 1、2、3、4 图所示。无胎与釉的分层，整个瓷牙都象釉层，其中有极少 0.003~0.02 毫米的石英颗粒分散在瓷牙中；气泡特别多，并且也较大，气泡大小约为 0.02~0.3 毫米。这也是国产瓷牙强度差的原因之一。

由瓷牙的显微组织观察结果看来，除国产“奇异”牌瓷牙和美国“New Hue”牌瓷牙的釉中含石英颗粒极少外，其余都曾添加过较多量的石英，尤其是瓷牙胎中含石英量更多，这是为了提高瓷牙的强度。

3. 物理性能

主要以美国“New Hue”牌瓷牙和国产“奇异”牌瓷牙作了机械强度、硬度、耐磨性、热稳定性等性能的试验，以作为研究和试制中的对比和参考。

(1) 机械强度

将瓷牙粉碎后,以 3600 孔/厘米²筛过筛,并于 0.5 公斤的球磨筒中湿磨 6 小时,球磨后的细度为 90% 以上通过 16900 孔/厘米²筛。烘干后按每 100 克料掺以 25 毫升的量加入 4% 糊精溶液,拌匀,以半干压法在钢模中用手压成试样,在择定温度下烧成后,磨平表面,进行强度测定。试样的烧成温度是由其烧成收缩曲线间接测得的^[1]。“New Hue”牌瓷牙的烧成收缩曲线如图 1 所示。

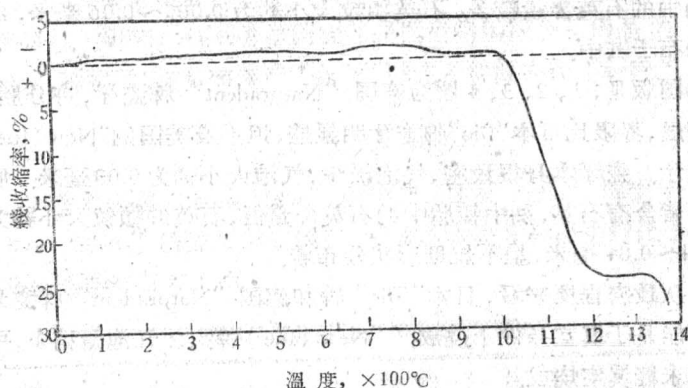


图 1 美国“New Hue”牌瓷牙烧成收缩曲线

示。由曲线看来,“New Hue”牌瓷牙是在 1320°C 左右的温度烧成的,“奇异”牌瓷牙试样的烧成温度是采用了生产时烧成的温

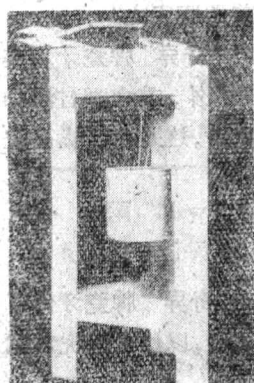


图 2 钳压强度仪

度,即 1050°C。钳压强度是在自行设计的仪器上进行的,该仪器如图 2 所示。测定钳压强度的试样是直接取用瓷牙成品磨成 1.4×1.4×4 毫米的试条,“New Hue”牌与“奇异”牌瓷牙的机械强度列于表 2 中。

由表中可见国产“奇异”牌瓷牙的强度比“New Hue”牌瓷牙的强度为低。

(2) 硬度

硬度是用抛光的瓷牙样品,在“Otto Wolpert-Werke, M-Testor”型显微硬度计

表2 “New Hue”牌与“奇异”牌瓷牙的机械强度

瓷 牙 牌 名	抗 弯 曲 强 度, 公 斤/厘 米 ²	抗 弯 曲 冲 击 强 度, 公 斤 · 厘 米/厘 米 ²	钳 压 强 度, 公 斤/毫 米 ²
“New Hue”	559	1.14	7.0
“奇 异”	475	0.60	4.2

上测定的。用200克负荷时所得重复测定结果最为一致。表3中的数据是测得的维氏硬度值。

表3 “New Hue”牌与“奇异”牌瓷牙的维氏硬度

瓷 牙 牌 名	维 氏 硬 度 值, 公 斤/毫 米 ²
“New Hue” { 胎 { 釉	623
	608
“奇 异”	608

(3) 热稳定性与膨胀系数

热稳定性试验是将加热到择定的一系列温度后投入17℃冷水中进行测定的。测得结果列于表4中。“奇异”牌瓷牙加热到175℃开始发生裂纹;“New Hue”牌瓷牙加热到200℃亦开始发生裂纹。

表4 “New Hue”牌与“奇异”牌瓷牙的热稳定性

瓷 牙 牌 名	温 度, °C					
	100	150	175	200	225	250
“New Hue”	—	—	—	+	+	++
“奇 异”	—	—	+	+	++	

注:“+”号表示裂纹,“++”号表示较多裂纹,“—”号表示无裂纹。

测定热膨胀系数所用的试样与机械强度试样的制法相同。两种瓷牙自室温至各温度的膨胀系数列于表5中。

表5 “New Hue”牌与“奇异”牌瓷牙的热膨胀系数 α ($\times 10^{-7}$)

瓷 牙 牌 名	温 度, $^{\circ}\text{C}$		
	100°	200°	300°
“New Hue”	56.4	67.0	70.8
“奇 异”	49.8	52.8	53.6

(4) 耐磨性

在仿苏 X-4 型磨損試驗机上进行, 以“飞輪牌” 0/2* 金刚砂布作为磨料, 工作时间为半小时, 压力(P) = 3.9 公斤/厘米². 試驗所得的相对数据的平均值如表 6 所示.

表6 “New Hue”牌与“奇异”牌瓷牙的耐磨性

瓷 牙 牌 名	磨 損 重 量, 克
“New Hue”	0.0619
“奇 异”	0.0690

三、瓷牙的試制

我們是采用以玻料来制瓷牙的，即將配料熔成玻料，經過磨粉、成形、燒成等过程制得瓷牙。在試制过程中曾对玻料的顆粒度、瓷牙胎与釉的配方、胶合剂、瓷牙的显微組織以及若干物理性能进行研究和測定。

1. 原料的化学成分

試制瓷牙所采用的原料有湖南长石粉、湖南石英砂、工业用硼酸和硼砂以及作为澄清剂用的硫酸鈉等五种原料。它們的化学成分示于表 7 中。石英砂的顆粒度为 0.18~0.40 毫米。

表 7 原料的化学成分

原料名称	氧化物含量, %							备 注
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	烧失	
湖南长石粉	65.37	18.41	—	10.72	4.67	0.068		含 H ₃ BO ₃ 99.06%
湖南石英砂	99.70	0.04	—	—	—	0.08		
工业用硼酸			55.92					
工业用硼砂			35.68		16.2		48.0	
硫酸鈉					41.7			

2. 玻料的配方、熔制和处理

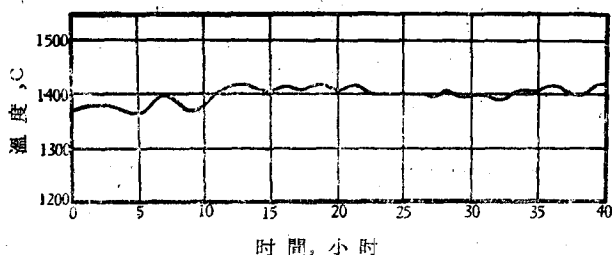
根据原料的化学成分曾拟定了 B₁、B₂ 两个玻料配方，配方成分如表 8 所示。

將配好的料加入容量为 20 公斤的熔玻璃坩堝中进行熔制。配方 B₁ 于 1400℃ 左右的温度下，熔炼 40 小时，就可以熔成含有少量細小气泡的透明玻璃体。实际熔制曲綫如图 3 所示。配方 B₂ 在进行熔制时很难澄清，經長時間熔成的玻料中仍含有气泡和未

表 3 玻料的配方成分

原 料 名 称	含 量, %	
	B ₁	B ₂
湖 南 长 石 粉	24.2	26.6
湖 南 石 英 砂	47.2	46.7
硼 酸	19.7	25.6
硼 砂	7.8	—
硫 酸 鈉	1.1	1.1

熔化的砂粒很多,呈混浊体,因此 B₂ 配方很难达到使用目的。将熔好后的玻料在高温下迅速投入冷水中,使經急冷爆碎。将碎块放在石臼中冲細,并通过 25 孔/厘米² 篩,放入球磨机中进行湿磨,

图 3 B₁ 玻料的熔制曲线

水:料:球为 0.8:1:1,磨細成玻料粉后,烘干备使用。經球磨后粉料的顆粒細度对瓷牙的透明度和成形性能有很大的影响。曾以不同級分范围的粉料作成瓷牙进行观察,结果是当粉料顆粒度愈粗时,作成瓷牙的透明度愈高,但气泡愈大,成形时所需的操作水分亦需較多,顆粒过粗不易成形。顆粒过細时,成形时容易触变,引起成形困难,而且制成的瓷牙由于細小气泡悬浮的结果呈現乳浊,減低了应有的透明度。通过多次試驗,在 2 公斤球磨筒中磨 15 小时所得的顆粒細度的配合結果最好。所制得的瓷牙含气泡量少,致密度高,成形也較容易。經 15 小时磨細的粉料的顆粒度示于表 9 中,其中絕大部分是 0.005~0.06 毫米的顆粒。粉料的顆粒度是以安氏吸管法^[1]測得的。

表 9 瓷牙粉料的顆粒度

顆粒大小, 毫米	含 量, %
>0.06	2.0
0.05~0.04	6.0
0.04~0.02	41.4
0.02~0.01	29.9
0.01~0.005	13.3
<0.005	7.4

B₁ 玻料磨成粉料后的化学分析成分为: SiO₂, 71.73%; Al₂O₃, 5.99%; B₂O₃, 15.65%; K₂O, 3.35%; Na₂O, 2.11%; CaO, 0.53%; MgO, 0.40%; Fe₂O₃, 0.21%; TiO₂, 痕量。

3. 瓷牙胎、釉的配方

瓷牙的釉是以粉料添加少量的高岭配制而成。加入高岭的目的是为了提高瓷牙的透明度, 以调节其色调。从透明度测定结果看来, 高岭含量加到 2% 时透明度最好, 加到 3% 时则呈现乳油, 透明度大为降低。因此确定高岭加入量只限于 2% 以内。透明度是在本所配制的透度仪上测定的^[6]。以厚度为 1 毫米的光片, 测量其透过光量与空白时的光量的百分比计算。测量结果如图 4 所示。

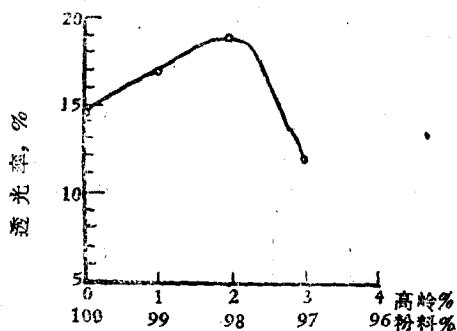


图 4 添加高岭后玻料的透光率曲线

添加的高岭中所含着色氧化物的量对瓷牙着色的色调影响很大。我們曾試过十几种不同产地的高岭和粘土，結果以經 1000℃ 煅烧过的三号苏州土和奇昇齿科材料厂生产中所使用的粘土最合适。它們的化学成分示于表 10 中。

表 10 添加用高岭和粘土的化学成分

粘土名称	氧化物含量, %									总计
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	烧失	
三号苏州土	44.89	39.54	0.28	0.18	0.15	0.06	0.21	0.16	14.86	100.33
奇昇厂用 粘土	45.85	38.68	0.24	0.10	—	0.01	0.04	0.12	14.94	99.98

由研究国外瓷牙样品的結果得知，瓷牙的胎中添加一定量的石英可以提高其强度。我們曾以不同石英含量的配方进行瓷牙样品的試制，結果表明在瓷牙胎中添加石英到达 6% 以上时，发现制成的瓷牙胎、釉之間容易裂开，即胎釉之間的結合較差。最适当的添加量是 4~5% 之間。如果石英含量过少，則进行烧成时瓷牙胎的熔化情况与瓷牙釉的熔化情况較接近，容易变形。

根据瓷牙色调的要求尚須加入少量着色剂于瓷牙胎釉中。我們采用的着色剂是氧化鉍；施用時須先制成含 2% 鉍酸钠的玻璃粉，其加入量应視色调要求而有所不同。我們在試制中采用的比例是：在胎中加入量为 100:0.75(按重量)，在釉中为 100:0.15。表 11 中所列为經試驗后所选定的胎釉配方。

表 11 瓷牙胎、釉配方

原 料	瓷牙胎配方, %		瓷牙釉配方, %
	D ₄	D ₅	E ₂
B ₁ 粉 料	94	93	98
石 英 粉	4	5	
高 岭	2	2	2

胎中所添加的石英粉的顆粒細度也有很大关系。太粗經过烧成后，石英顆粒呈白色微粒分散在瓷牙中，使制品呈現渾濁的

白色斑点。过細效果也不太好。我們使用的石英粉的顆粒度借安氏吸管法測得为：

0.088~0.060 毫米,	5.4%;
0.060~0.040 毫米,	9.2%;
0.040~0.020 毫米,	40.2%;
0.020~0.010 毫米,	16.3%;
0.010~0.005 毫米,	26.0%;
<0.005 毫米,	2.9%;

其中大部分是 0.005~0.040 毫米的顆粒。石英粉在 1300°C 煅烧后使用。

4. 胶合剂的选择

瓷牙的成形是靠胶合剂使其在干燥状态具有一定的机械强度,以便于整形加工。各种胶合剂对瓷牙的影响都不相同。我們曾采用溶解性的糊精、甲基羧基纖維素,和部分溶解性的淀粉以及阿拉伯树胶作过比較性試驗。淀粉和阿拉伯树胶加入后,所得到的坯体干燥强度好,但經烧成后,阿拉伯树胶有少量不能碳化的渣滓留在制品中,使制品呈現局部云斑状的乳浊。淀粉則易使制品內部在烧成后产生气泡,这样会引起瓷牙机械强度降低。使用糊精和甲基羧基纖維素时,由于它們溶解于水的緣故,当水分在干燥过程中揮发时,將它們聚集在制品表面上,形成一定厚度的硬壳,而使制品的内部仅留有很少的胶合剂,呈松散状态,因此在整形加工上比加入淀粉的样品要困难些。然而糊精和纖維素在烧成过程中能完全碳化,烧成后的制品中不留渣滓,制品致密度高。我們是采用糊精作为胶合剂,糊精溶液的浓度为 4%。有时加入少量淀粉,以补增其干燥强度。

5. 瓷牙烧成溫度的确定

瓷牙的烧成温度是由胎、釉的烧成收縮和烧成时的玻化性状确定的。瓷牙玻料和胎、釉的烧成曲綫如图 5 所示。收縮是用測

距仪测量在受热过程中样品上所插的两根白金絲之間的距离得到的。在测定过程中并观察了样品的熔化情况。从烧成收缩曲线上看,可将烧成过程分为四个阶段,即氧化阶段、收缩阶段、烧成阶段和变形阶段。在 600°C 以前是氧化阶段,在此阶段主要是将

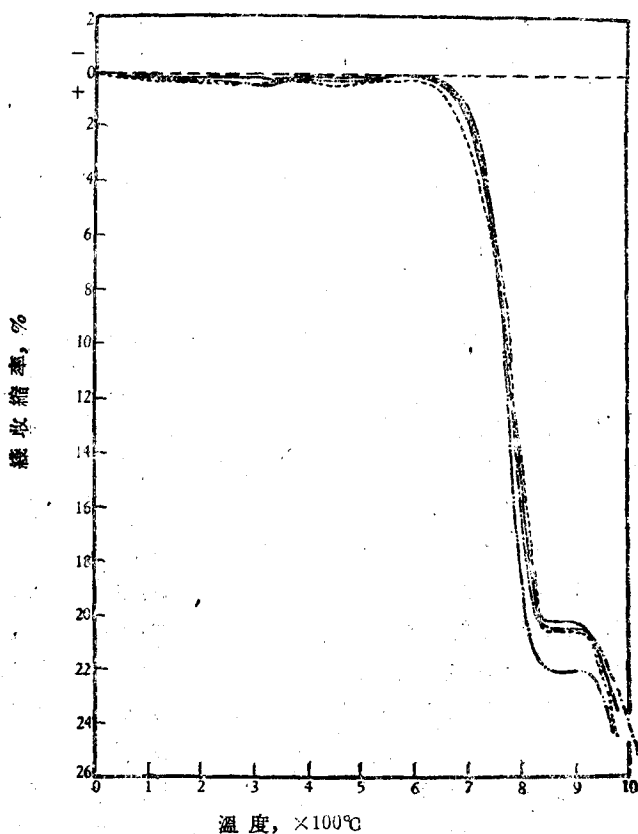


图5 B₁ 玻料、胎、釉烧成收缩曲线

—— 5% 石英 - - - - - 2% 高岭
 4% 石英 - · - · - · 玻料

胶合剂和脱模用的混合油經充分氧化除去,以免留在瓷牙坯体中产生气泡。600—825°C 之間为收缩阶段,在此阶段粉料顆粒逐漸熔化,顆粒間相互融合,将素坯中原有空隙填满,逐漸形成致密玻

璃体。因此，这一阶段有很大收缩率。825—925℃为烧成阶段，这时收缩曲线呈现平坦。超过925℃时则样品开始变形，实际烧制瓷牙不能超过925℃进行烧成，否则制品变形。瓷牙的烧成温度范围为825°—925℃之间；825℃为烧成的下限温度，925℃为烧成的上限温度。靠近下限温度烧成则需要的时间较长，制品光泽不好，而靠近上限温度烧成则所需的时间较短。实际烧成瓷牙时多偏于近上限温度进行，如此所得的制品表面较为光滑。

6. 物理性能的测定

对试制瓷牙的玻璃、胎和釉都进行了物理性能的测定，其中包括机械强度、硬度、热膨胀系数、热稳定性以及耐磨性等。

(1) 机械强度

机械强度的试样尺寸、制备以及所采用的测定方法和仪器与前述的相同。试样是在接近烧成的上限温度，即925℃烧成的。玻璃与胎、釉的机械强度列于表12中。

表12 瓷牙玻璃与胎、釉的机械强度

试样，编号		抗弯曲强度， 公斤/厘米 ²	抗弯曲冲击强度， 公斤·厘米/厘米 ²	钳压强度， 公斤/毫米 ²
玻	料	522	0.89	8.1
釉	E ₂	502	0.84	
胎	D ₄	582	0.89	9.7
胎	D ₅	548	0.95	9.9

由机械强度的结果看来，玻璃、釉和胎的机械强度都相差不大。胎中由于添加了石英，其机械强度有所提高。总括起来，它们的大致范围为：抗弯曲强度在500—600公斤/厘米²之间；抗弯曲冲击强度在0.9公斤·厘米/厘米²左右；钳压强度在8—10公斤/毫米²之间。试制瓷牙样品的机械强度与美国“New Hue”牌瓷牙接近，高于国产“奇异”牌瓷牙。

(2) 硬度

是在“Otto Wolpert-Werke, M-Testor”型显微硬度计上测定的。