

## 可切削氧化锆陶瓷与两种加工方式饰面瓷的初期结合强度

光寒冰,谢海峰,陈 晨,姚 菁,章非敏\*

(南京医科大学口腔医学研究所,江苏 南京 210029)

**[摘要]** 目的:研究可切削氧化锆陶瓷与热压铸法和粉浆涂塑法两种不同加工方式的饰面瓷之间的初期结合强度。方法:制作两种品牌的氧化钇稳定四方相可切削氧化锆陶瓷块各 12 个,分别以热压铸法和粉浆涂塑法在氧化锆陶瓷块表面制作饰面瓷块,随后测试各组试件的剪切结合强度,分析断裂模式,以扫描电镜和能量色散谱仪表征结合界面。结果:两种品牌的可切削氧化锆与两种加工方式制作的饰面瓷初期剪切结合强度差异无统计学意义。扫描电镜观察显示结合界面紧密,能谱分析显示热压铸法制备的饰面瓷/氧化锆界面处存在化学元素的相互渗透。结论:以热压铸法和粉浆涂塑法在氧化锆陶瓷基底表面制作饰面瓷不存在初期结合强度上的差异。

**[关键词]** 氧化锆;瓷瓷结合;饰面瓷;剪切强度

**[中图分类号]** R783.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1007-4368(2012)09-1293-05

## Bond strengths of different veneering porcelains to machinable zirconia ceramics

GUANG Han-bing, XIE Hai-feng, CHEN Chen, YAO Jing, ZHANG Fei-min\*

(Institute of Stomatology, NJMU, Nanjing 210029, China)

**[Abstract]** **Objective:** To determine the shear bond strengths of veneering porcelains via heat-pressed method or powder-liquid method to machinable zirconia cores. **Methods:** Bilayered zirconia/veneer blocks were fabricated with two brands of zirconia cores and two different veneering porcelains, using a heat-pressed layering technique or a conventional powder-liquid layering technique. Initial shear bond strengths between veneer and core were measured. Interfaces of veneer/core specimens were examined with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). **Results:** No statistical difference of initial shear bond strength was shown between two zirconia core brands, and between two veneer layering techniques. **Conclusion:** Heat-pressed layering technique obtained good veneer/core bond strength as well as conventional powder-liquid layering technique.

**[Key words]** zirconia; bilayered structure; veneer; shear bond strength

[Acta Univ Med Nanjing, 2012, 32(9): 1293-1297]

氧化钇稳定四方相氧化锆陶瓷作为一种牙科全瓷修复材料因具有较高的机械强度和良好的美学性能而在临床上的使用越来越普遍,甚至被广泛用于后牙多单位固定桥和套筒冠义齿的修复。然而相对于玻璃类全瓷材料来讲,氧化锆陶瓷的透明度较差,因而临床上通常将其作为基底,通过在表面烧结饰面瓷的方式以获得更好的美学效果<sup>[1]</sup>。粉浆涂塑法是传统的烧结饰面瓷方法,类似于金属烤瓷冠的制

作,热压铸法是后来出现的另一种饰面瓷制备方法,曾被用于金属烤瓷冠饰面瓷的制作,具有工艺简单和美学效果良好等特点<sup>[2]</sup>。我们知道,氧化锆核瓷材料与饰面瓷的结合对修复体的临床使用寿命有直接的影响,结合强度的提高也意味着修复体耐久性的增强,且在行使咀嚼功能的过程中不易损害,因此,此两者的结合强度也就成为评价氧化锆修复体饰面瓷材料及其加工质量的重要指标。本研究的目的即考察热压铸法是否与传统粉浆涂塑法一样能够在氧化锆基底表面制备结合牢固的饰面瓷,为其临床应用提供参考。

### 1 材料与方法

**[基金项目]** 江苏省高校高新技术产业化推广项目(JH10-27);江苏省高校优势学科建设工程资助项目;江苏省“科技兴卫”工程领军人才项目(2012-48)

\*通讯作者, E-mail: fmzhang@njmu.edu.cn

### 1.1 材料和仪器

氧化钇稳定四方相氧化锆: Cercon (DeguDent GmbH 公司, 德国), 主要成分为  $ZrO_2 > 92\%$ ,  $Y_2O_3 5\%$ , 断裂强度  $> 900$  MPa, 热膨胀系数  $10.5 \times 10^{-6}/^\circ C$ ; Sirona inCoris ZI (Sirona Dental Systems, 德国), 主要成分为  $ZrO_2 + HfO_2 + Y_2O_3 > 99\%$ ,  $Al_2O_3 < 0.5\%$ , 断裂强度  $> 900$  MPa, 热膨胀系数  $11 \times 10^{-6}/^\circ C$ 。

热压铸饰面瓷: IPS e.max ZirPress (Ivoclar Vivadent AG 公司, 列支敦士登), 主要成分为  $SiO_2 > 57\%$ ,  $Al_2O_3, Na_2O, K_2O, Ca_5(PO_4)_3F$ , 断裂强度  $(110 \pm 10)$  MPa, 热膨胀系数  $(9.85 \pm 0.25) \times 10^{-6}/^\circ C$ 。

粉浆类饰面瓷: IPS e.max Ceram (Ivoclar Vivadent AG 公司, 列支敦士登), 主要成分为  $SiO_2 61\% \sim 68\%$ ,  $Li_2O, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, Ca_5(PO_4)_3F$ , 断裂强度  $(90 \pm 10)$  MPa, 热膨胀系数  $(9.3 \pm 2.5) \times 10^{-6}/^\circ C$ 。

粉浆类结合瓷: IPS e.max Ceram ZirLiner

(Ivoclar Vivadent AG, 列支敦士登), 主要成分为  $SiO_2 50\% \sim 60\%$ ,  $Al_2O_3, Na_2O, K_2O, Ca_5(PO_4)_3F$ , 断裂强度  $(90 \pm 10)$  MPa, 热膨胀系数  $(9.80 \pm 0.25) \times 10^{-6}/^\circ C$ 。

烤铸一体烤瓷炉 (EP3000, Ivoclar Vivadent AG 公司, 列支敦士登)。氧化锆结晶炉 (Kavo Therm 公司, 德国)。低速切割机 (Isomet 1000, Buehler 公司, 美国)。材料万能试验机 (Instron 3365, ElectroPuls 公司, 美国)。电子显微镜 (S-3400N II, Hitachi 公司, 日本)/能谱仪 (EX-250, Horiba 公司, 日本)。

### 1.2 方法

分别将两种品牌的预烧结可切削氧化钇稳定四方相氧化锆陶瓷块在持续水冷却下切割, 制成尺寸为  $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$  的瓷块共 24 枚, 干燥后根据厂家说明进行完全烧结。将瓷块分为 A、B、C、D 4 组并在烧结完成后分别以粉浆涂塑法和热压铸法制备约 2 mm 厚的饰面瓷层 (每组 6 个试件, 分组情况见表 1)。

表 1 分组情况简介

Table 1 Description of preparation the four groups

组别	氧化锆核瓷	饰面瓷	结合瓷	饰面瓷加工工艺
A	Cercon	IPS e.max ZirPress	IPS e.max Ceram ZirLiner	采用两次烧结法, 先涂塑一薄层结合瓷层约 0.15 mm 厚, 烧结后采用失蜡法热压铸工艺
C	Sirona inCoris ZI	IPS e.max ZirPress	IPS e.max Ceram ZirLiner	同上
B	Cercon	IPS e.max Ceram	IPS e.max Ceram ZirLiner	采用两次烧结法, 先涂塑一薄层结合瓷层约 0.15 mm 厚, 烧结后再涂塑饰面瓷至 2 mm 厚, 进行第二次烧结
D	Sirona inCoris ZI	IPS e.max Ceram	IPS e.max Ceram ZirLiner	同上

将试件包埋于自凝树脂柱中 (图 1), 随后固定在特制的不锈钢夹具上进行剪切结合强度测试, 加载方向平行于瓷结合界面, 加载头作用于界面处的饰面瓷上, 测试速度为  $1.0 \text{ mm}/\text{min}$ , 记录最大载荷并根据公式计算剪切结合强度值: 粘结强度 (MPa) = 最大载荷 (N) / 面积 ( $\text{mm}^2$ )。

以体视显微镜观察氧化锆核瓷断面, 记录断裂模式: 粘结破坏 (完全暴露氧化锆核瓷, 没有残余的饰面瓷); 内聚破坏 (在饰面瓷内部断裂, 未暴露氧化锆核瓷); 混合破坏 (部分暴露氧化锆核瓷, 有残余的饰面瓷)。

各组额外制作饰面瓷/氧化锆结合试件 1 个。结合界面打磨、抛光, 氢氟酸 (HF) 酸蚀 60 s, 置于蒸馏水中超声清洗 10 min 后烘干, 随后表面喷铂, 以扫描电镜和能谱仪观察表面形态。各组样本观测同时在氧化锆近瓷/瓷结合界面  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  处进行元素定性分析 (分析重复 3~4 次)。

### 1.3 统计学方法

统计分析软件为 SPSS11.5。采用方差分析和



图 1 包埋后的双层瓷试件

Figure 1 A core/veneer specimen after embedding

LSD-*t* 两两比较法对各实验组结合强度值进行统计分析。  $P < 0.05$  为差异具有统计学意义。

## 2 结果

各组试件的剪切强度见图 2, 断裂模式记录结果见表 2。根据方差分析 ( $F = 1.445, P = 0.260$ ) 和两两比较, 各实验组间不存在显著性差异 ( $P > 0.05$ , 图 2), 说明不论何种品牌的可切削氧化钇稳定四方相氧化锆核瓷材料, 两种工艺制备饰面瓷的初期结合强度

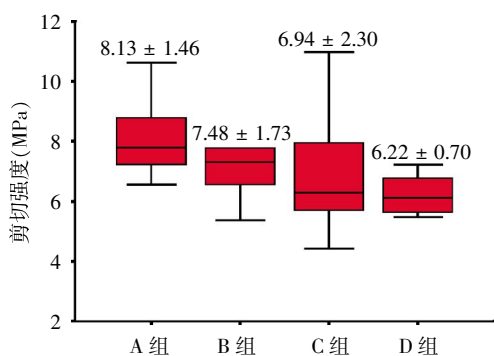


图 2 各实验组剪切强度的误差条图( $n = 6$ )

Figure 2 Comparison of shear bond strength of each group  
无明显差异。

扫描电镜观察结果显示(图 3),样本经 HF 酸

表 2 各实验组试件的断裂模式

Table 2 Modes of fracture of each group ( $n$ )

组别	界面破坏	内聚破坏	混合破坏
A	0	0	6
B	0	1	5
C	0	1	5
D	0	0	6

处理后,氧化锆一侧无蚀刻痕迹,而饰面瓷一侧呈现明显的蚀刻粗化形貌。氧化锆核瓷/饰面瓷结合紧密,界面平滑一致,两侧瓷内部均无明显气孔存在。元素定性分析显示,使用热压铸饰面瓷的 A 组和 C 组试件在氧化锆近瓷/瓷结合界面 5~10  $\mu\text{m}$  处检测出饰面瓷成分中的 Na、K 等元素,而使用常规粉浆涂塑法饰面瓷的 B 组和 D 组则未发现元素渗透(表 3)。

表 3 氧化锆近瓷/瓷结合界面 5~10  $\mu\text{m}$  处的元素定性分析

Table 3 EDS analysis of the core/veneer interface within the distance of 5~10  $\mu\text{m}$  (%)

元素	A 组	B 组	C 组	D 组
O	65.61	76.92	73.60	67.91
F	12.02	0.00	3.60	0.00
Na	2.46	0.00	1.04	0.00
Al	1.29	0.00	0.00	0.00
Si	5.44	0.00	0.00	0.00
K	1.07	0.00	0.54	0.00
Ca	3.17	0.00	0.00	0.00
Zr	8.79	23.08	21.21	32.09

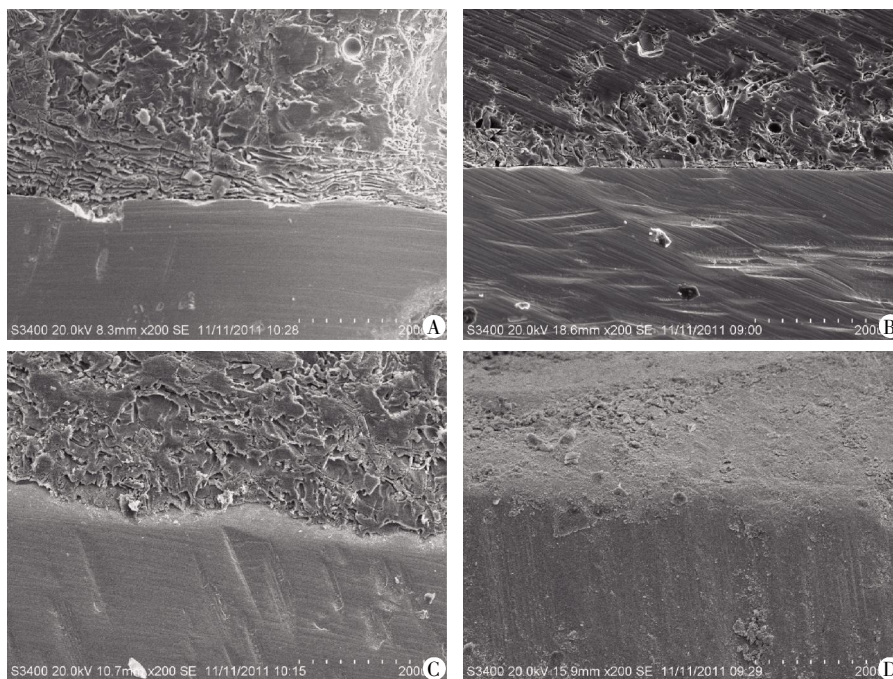


图 3 氧化锆/饰面瓷结合界面的扫描电镜图像( $\times 200$ )

Figure 3 Typical SEM images of the core/veneer interfaces( $\times 200$ )

### 3 讨论

虽然氧化锆基全瓷材料具有非常出色的机械性能并足以被临床上应用为高强度修复体的制作,然而由于透明性相对于其他种类全瓷材料略显逊色,因而通常以烧结饰面瓷的方式达到较好的美学效

果。然而同时也有许多文献报道,具有氧化锆核瓷/饰面瓷双层结构的全瓷修复体饰面瓷崩瓷的几率明显高于金属烤瓷修复体或玻璃全瓷修复体<sup>[3-4]</sup>。临床调查显示,氧化锆/饰面瓷双层瓷修复体在 2~5 年内饰面瓷的崩瓷几率高达 15%以上<sup>[5-6]</sup>,如何确保氧化锆/饰面瓷牢固的瓷/瓷结合强度是氧化锆全

瓷修复体加工制作面临的一大问题。相对于粉浆涂塑法在氧化锆表面制备饰面瓷来讲,热压铸法出现时间较晚,尽管在操作和美观性上具有优势,然而其是否能达到或超过前者的瓷瓷结合强度仍受到人们的极大重视。

氧化锆核瓷与饰面瓷结合的具体机制尚未明了,但影响其结合强度的因素有很多,如氧化锆核瓷的表面处理、氧化锆核瓷表面的润湿性、氧化锆核瓷和饰面瓷之间的热匹配等,这其中除了对氧化锆核瓷的表面处理等可控因素外,大多影响因素都与饰面瓷材料的自身理化性能以及加工方法有关。本研究即重点考察传统粉浆涂塑法和热压铸两种饰面瓷加工方法对饰面瓷与氧化锆核瓷结合强度的影响。为了获得较为客观的结果,本研究采用了两种不同品牌的氧化锆核瓷材料。同时,由于本研究采用的可切削氧化钇稳定四方相氧化锆陶瓷产品厂家不推荐在饰面瓷烧结前进行喷砂处理以避免氧化锆晶体的相变,因此,本实验中的各组氧化锆核瓷在饰面瓷烧结前也统一不做任何表面处理。对于金属烤瓷修复体而言,饰面瓷的热膨胀系数略小于金属基底时能够在机械性能相对较弱的瓷层内部产生压缩应力,可以防止裂纹的产生并增加修复体的整体强度,这一观点已得到公认。与之不同的是,对于氧化锆全瓷修复体来讲,热膨胀系数之间的差异使得饰面瓷烧结的冷却过程中以及修复体在口腔环境的温度变化过程中形成残余应力,破坏瓷界面的结合<sup>[7]</sup>。饰面瓷与氧化锆的热膨胀系数差异越大越容易导致瓷结合界面的剥离趋势增加<sup>[8]</sup>。因此,本研究亦选择了热膨胀系数相接近的氧化锆核瓷与饰面瓷,以避免对实验结果产生影响。

从本实验的结果可以看出,4组试件的剪切粘结强度并无统计学差异,说明热压铸法和粉浆涂塑法制备饰面瓷的工艺不会对氧化锆的结合强度造成显著影响,这与许多以往的研究结果相一致<sup>[9-10]</sup>。饰面瓷中存在的气孔通常被认为是瓷内部微裂纹的起点,是导致饰面瓷自身机械性能以及双层瓷结合强度下降的主要原因。形成气孔的可能原因是气泡在堆瓷的过程中混入,或堆瓷完成后致密操作不完全,在烧结过程也未及时将气泡排除所致。鉴于这一观点,也有文献报道通过热压铸法制备的饰面瓷与氧化锆核瓷的结合强度高于传统的粉浆涂塑法,这些研究认为热压铸法能使饰面瓷获得与核瓷更紧密的接触,从而也最大限度地减少了气泡的混入,减少了瓷内部微裂纹的形成<sup>[11]</sup>。本实验的扫描电镜观察发

现,氧化锆核瓷/饰面瓷界面处结合紧密,而两侧瓷内部也未出现明显的气孔,考虑到粉浆涂塑法制备饰面瓷需经过真空环境中烧结的步骤,因此可以推断,无论何种饰面瓷加工方式只要严格按照操作标准均不会形成明显的气孔,因而也不会因为气孔形成的原因对瓷瓷结合造成影响。

在金瓷修复体中,金属氧化物与陶瓷成分间形成的化学结合和元素渗透被认为是金瓷结合最重要的机制。同样,化学结合也被许多学者认为是双层瓷结合中的关键因素。在成分上,本实验采用的两种品牌的氧化锆核瓷均为氧化钇稳定四方相氧化锆,而热压铸饰面瓷与粉浆涂塑类饰面瓷也很近似,均包含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 等,这使得本实验各组饰面瓷与氧化锆核瓷在化学结合上具有相同的反应基础。然而值得注意的是,本实验的元素定性分析显示,热压铸法制备的饰面瓷/氧化锆试件在氧化锆近瓷/瓷结合界面 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 处检测出Si、K、Na、F等元素的存在,说明在结合界面处发生了元素扩散,但相同的元素渗透现象却未在粉浆涂塑法制备饰面瓷的试件中出现。理论上,发生元素扩散应该对两种瓷的结合有增强作用,所以理论上可以假设热压铸制备饰面瓷的试件在瓷瓷结合强度上应高于粉浆涂塑法制备饰面瓷者,但剪切试验的结果显示4组试件并无统计学差异,因而未能支持这一理论推测。发生这一现象的原因仍有待进一步的研究加以阐释。

本实验中的双层瓷断裂模式分析发现,所有的实验组基本以混合破坏为主,同时也出现饰面瓷内聚破坏的试件,但未见单纯结合界面破坏的试件。分析其可能原因包括:氧化锆核瓷与饰面瓷的结合具有一定强度,使得饰面瓷在剪切应力下产生微裂纹但仍不至于与氧化锆核瓷立刻脱粘;微裂纹在逐渐增强的剪切应力下扩展,当遇到机械强度很高的氧化锆时沿瓷结合界面发生裂纹偏转<sup>[7,12]</sup>,或在饰面瓷内部扩展引起饰面瓷折裂<sup>[13]</sup>。这一现象也与临床上氧化锆全瓷修复体的破坏通常以饰面瓷的崩裂或脱落为主,而极少出现氧化锆核瓷损坏的情况相吻合<sup>[14]</sup>。

根据ISO标准9693:1999,金瓷修复体比较理想的饰面瓷与金属基底之间的剪切粘结强度应在25 MPa以上。由于技术敏感性的存在,操作对于双层瓷的结合强度甚至饰面瓷的性能都有明显影响,同时结合实验条件的差别,本实验中的双层瓷结合强度未达到这一标准,然而在本实验的有限范围内

仍可得出以下结论:热压铸法和传统粉浆涂塑法对饰面瓷与可切削氧化钇稳定四方相氧化锆核瓷材料之间的结合强度无明显影响。

[参考文献]

- [1] Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review[J]. J Prosthet Dent, 2007, 98(5): 389-404
- [2] Tsalouchou E, Cattell MJ, Knowles JC, et al. Fatigue and fracture properties of yttria partially stabilized zirconia crown systems[J]. Dent Mater, 2008, 24(3): 308-318
- [3] Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, et al. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics; where are we now? [J]. Dent Mater, 2011, 27(1): 71-82
- [4] Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Part II: Zirconia veneering ceramics[J]. Dent Mater, 2006, 22(9): 857-863
- [5] Sailer I, Fehér A, Filser F, et al. Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures [J]. Int J Prosthodont, 2007, 20(4): 383-388
- [6] Goodacre CJ, Bernal G, Rungcharassaeng K, et al. Clinical complications in fixed prosthodontics [J]. J Prosthet Dent, 2003, 90(1): 31-41
- [7] Guess PC, Kulis A, Witkowski S, et al. Shear bond strengths between different zirconia cores and veneering ceramics and their susceptibility to thermocycling [J]. Dent Mater, 2008, 24(11): 1556-1567
- [8] Aboushelib MN, Feilzer AJ, de Jager N, et al. Prestresses in bilayered all-ceramic restorations [J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2008, 87(1): 139-135
- [9] Tsalouchou E, Cattell MJ, Knowles JC, et al. Fatigue and fracture properties of yttria partially stabilized zirconia crown systems[J]. Dent Mater, 2008, 24(3): 308-318
- [10] Ishibe M, Raigrodski AJ, Flinn BD, et al. Shear bond strengths of pressed and layered veneering ceramics to high-noble alloy and zirconia cores [J]. J Prosthet Dent, 2011, 106(1): 29-37
- [11] López-Molló MV, Martínez-González MA, Mañes-Ferrer JF, et al. Bond strength evaluation of the veneering-core ceramics bonds [J]. Med Oral Patol Oral Cir Bucal, 2010, 15(6): e919-923
- [12] Studart AR, Filser F, Kocher P, et al. Mechanical and fracture behavior of veneer-framework composites for all-ceramic dental bridges [J]. Dent Mater, 2007, 23 (1): 115-123
- [13] Kim B, Zhang Y, Pines M, et al. Fracture of porcelain-veneered structures in fatigue [J]. J Dent Res, 2007, 86 (2): 142-146
- [14] White SN, Miklus VG, McLaren EA, et al. Flexural strength of a layered zirconia and porcelain dental all-ceramic system[J]. J Prosthet Dent, 2005, 94(2): 125-131

[收稿日期] 2011-11-13

## 科技出版物中阿拉伯数字的书写规则

1. 为使多位数字便于阅读,可将数字分成组,从小数点起,向左或向右每3位分成1组,组间留空隙(约为一个汉字的1/4),不得用逗号、圆点或其他方式。
2. 纯小数必须写出小数点前用以定位的“0”。
3. 阿拉伯数字不得与除万、亿及法定计量单位词头外的汉字数字连用。如453 000 000可写成45 300万或4.53亿或4亿5 300万,但不能写成4亿5千3百万;三千元写成3 000元或0.3万元,但不能写成3千元。
4. 一个用阿拉伯数字书写的数值,包括小数与百分数,不能拆开转行。
5. 表示用阿拉伯数字书写的数值范围,使用波浪号“~”。如10%~20%, $(2\sim6)\times 10^3$ 或 $2\times 10^3\sim 6\times 10^3$ ,30~40 km。

(本刊编辑:接雅俐)