

## 热酸蚀刻对氧化锆陶瓷初期粘结强度的影响

许少平<sup>1</sup>, 印厚才<sup>2</sup>, 谢海峰<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>泰州职业技术学院医学技术学院, 江苏 泰州 225300; <sup>2</sup>南京医科大学附属口腔医院修复科, 江苏 南京 210029)

**[摘要]** 目的: 考察两种酸液在加热条件下蚀刻处理对氧化锆陶瓷与树脂初期粘结强度的影响。方法: 制作 32 个氧化锆陶瓷片, 分为 4 组分别进行表面处理。A 组: 喷砂; B 组: 喷砂+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合液煮沸下处理 30 min + Clearfil Ceramic Primer 涂底剂; C 组: 喷砂+HF 和 HNO<sub>3</sub> 混合液煮沸下处理 30 min + Clearfil Ceramic Primer 涂底剂; D 组: 喷砂 + Clearfil Ceramic Primer 涂底剂。制备复合树脂柱, 以树脂水门汀将其粘固于处理过的氧化锆陶瓷表面。粘结试件水储 24 h 后, 测试剪切粘结强度。扫描电镜观察各处理组的陶瓷表面。结果: A 组的粘结强度值最低, D 组其次, B、C 组的粘结强度值较高且无显著性差异。扫描电镜观察发现两种酸蚀刻后形成了与喷砂不同的粗化表面形态。结论: 两种酸液在加热条件下能够对氧化锆陶瓷进行蚀刻粗化, 同时可对其初期粘结强度起到增强作用。

**[关键词]** 氧化锆; 粘结; 酸蚀; 表面处理

**[中图分类号]** R783.1

**[文献标识码]** B

**[文章编号]** 1007-4368(2012)11-1601-04

## Effect of hot acid etching on initial bond strength of zirconia to resin

XU Shao-ping<sup>1</sup>, YIN Hou-cai<sup>2</sup>, XIE Hai-feng<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Medical Technology School, Taizhou Polytechnic College, Taizhou 225300; <sup>2</sup>Department of Prosthodontics, the Affiliated Stomatology Hospital of NJMU, Nanjing 210029, China)

**[Abstract]** **Objective:** To investigate the initial bond strength of zirconia etched with two kinds of hot acid mixtures to resin. **Methods:** Total 32 zirconia ceramic blocks were manufactured and divided into 4 groups received different surface treatments. Group A, sandblasting; group B, sandblasting combined with hot H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixture etching 30 min, and applying Clearfil Ceramic Primer; group C, sandblasting combined with HF and HNO<sub>3</sub> mixture etching 30 min, and applying Clearfil Ceramic Primer; group D, sandblasting and applying Clearfil Ceramic Primer. Thirty-two composite resin columns were prepared and cemented on the pre-treated zirconia blocks with composite resin cement. Shear bond strength (SBS) test were executed after water storage for 24 hours. The zirconia surfaces treated with different treatments were observed with a scanning electron microscope. **Results:** The SBS values were lowest in group A, and higher in group B and group C, among 4 groups, and had no significant difference between group B and group C. There were differences in surface morphology between the hot acid etched groups and the sandblasted group by SEM observation. **Conclusion:** Both the two acid mixtures are able to etch to zirconia surface, and the initial SBS of zirconia to resin can be improved thereby.

**[Key words]** zirconia; bonding; acid etching; surface treatment

[Acta Univ Med Nanjing, 2012, 32(11): 1601-1604]

氧化锆由于优异的物理机械性能和优良的生物相容性作为牙科全瓷修复材料的使用越来越广泛。目前,树脂水门汀仍是氧化锆全瓷修复体首选的粘固剂。涉及两者粘结的作用机制可以概括为粗化的陶瓷表面与渗入的树脂水门汀之间的微机械嵌合力,以及树脂水门汀与经过表面处理(如硅涂层+硅烷化或含酸性功能单体的陶瓷涂底剂处理)的氧化锆晶体之间形成化学键作用。尽管多数研究认为化

学结合在氧化锆陶瓷的粘结强度及耐久性上起着决定性作用,但陶瓷表面粗化能够增加陶瓷表面润湿性和扩大粘结面积,是树脂水门汀与陶瓷产生充分化学结合的前提,其所提供的微机械嵌合力也对陶瓷初期粘结强度的提高有着重要意义<sup>[1]</sup>。与玻璃基陶瓷相比,氧化锆陶瓷由于化学惰性大、硬度高,常温下 HF 酸蚀对其无效,氧化铝喷砂所形成的粗化形态也并不理想。然而在无其他较好方法的情况下,

氧化铝喷砂仍被认为是氧化锆全瓷修复体粘结前推荐进行的一项表面处理步骤。喷砂与包含酸性功能单体(10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, 10-MDP)的涂底剂或树脂水门汀的结合应用也被认为是氧化锆全瓷修复体粘结较经典的一种方法<sup>[2]</sup>。氧化铝喷砂一直存在诸多争议,如可能引起陶瓷内部微裂形成,导致陶瓷实体丧失,降低修复体适合性等。因此,学者仍致力于开发新的表面粗化方法。本研究目的即考察在加热条件下几种酸溶液对氧化锆陶瓷的蚀刻能力以及处理后提高陶瓷粘结强度的效果。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 材 料

氧化钇稳定四方相氧化锆 (Everest ZS-Ronde, 德国 KAVO 公司), 含 10-MDP 的氧化锆涂底剂 (Clearfil Ceramic Primer, 日本 Kuraray Noritake Dental 公司), 光固化复合树脂 (Filtek Z100, 美国 3M ESPE 公司)。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司),HF (浓度 40%,上海试四赫维试剂),HNO<sub>3</sub>(浓度 65%~68%)和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(浓度 96%~98%)均购自扬州沪宝化学试剂有限公司。万能测试机(Instron 3365,美国 ElectroPuls 公司),扫描电子显微镜(S-4800 II,日本 Hitachi 公司)。

#### 1.2 方 法

##### 1.2.1 观察不同处理条件下氧化锆陶瓷与树脂初期粘结强度

制作 32 个尺寸为 12 mm × 8 mm × 2 mm 的氧化锆陶瓷片。在距瓷片的粘结面 10 mm 处以 110 μm 氧化铝喷砂 20 s,压强 0.3 MPa,随后在无水乙醇中超声清洗 10 min。将瓷片分为 4 组分别接受不同的表面处理。A 组:不处理;B 组:瓷片放入煮沸的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:1)混合溶液中浸泡 30 min,取出后冲洗吹干,涂布一层含 10-MDP 的氧化锆涂底剂(即 Clearfil Ceramic Primer),自然挥发 15 s 后吹干;C 组:同 B 组方法,以 HF 和 HNO<sub>3</sub>(1:1)混合溶液处理 30 min 后冲洗吹干,涂布氧化锆涂底剂;D 组:直接涂布氧化锆涂底剂。

制作 32 枚直径 5 mm、高 2 mm 的光固化复合树脂圆柱。将制作好的树脂柱置于各组预处理的瓷片上,持续加压下探针去除多余水门汀,光照固化 20 s。各组试件于室温下水储 24 h 后以自凝树脂包埋,进行剪切粘结强度测试,测试速度为 1.0 mm/min,记录最大载荷并根据公式粘结强度 (MPa)=最大载荷(N)/面积(mm<sup>2</sup>)计算剪切粘结强度值。

##### 1.2.2 扫描电镜观察

对氧化铝喷砂、氧化铝喷砂联合 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理、氧化铝喷砂联合 HF 和 HNO<sub>3</sub> 处理后的氧化锆陶瓷表面喷铂,以扫描电镜观察。

##### 1.3 统计学方法

采用方差分析和 LSD 两两比较法对各实验组粘结强度值进行统计分析。统计分析软件为 SPSS11.5, *P* < 0.05 为差异有统计学意义。

## 2 结 果

图 1 显示各实验组的剪切粘结强度均数及标准差。方差分析显示各组粘结强度之间存在显著性差异(*F* = 24.731, *P* = 0.000);A 组的粘结强度值最低,与其他各组相比,差异均有统计学意义(*P* = 0.000);B、C 组的粘结强度值较高,且两组间无显著性差异(*P* = 0.742);D 组的粘结强度值低于 B 组 (*P* = 0.046)和 C 组(*P* = 0.022),且标准差较大。扫描电镜观察显示,氧化铝喷砂的氧化锆表面呈现一定程度的粗化,有一些明显的刻痕状沟槽形成(图 2A);喷砂的氧化锆经热 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液处理后表面形成了更深的沟槽,但整体形貌与喷砂后的陶瓷表面接近,说明酸的蚀刻对已有的沟槽作用更大,但与喷砂处理不同的是氧化锆晶体间晶界明显,可见陶瓷表面有许多细小的微孔(图 2B);喷砂的氧化锆经热 HF 和 HNO<sub>3</sub> 混合溶液处理后呈现出与前者完全不同的微观形态,整个视野下可见陶瓷表面较喷砂时平整,起伏较少,存有一些较大面积的圆形凹陷,但局部观察也可发现氧化锆晶体间晶界明显,形成具有大量细小微孔的粗糙形态(图 2C)。

## 3 讨 论

近年来,一些酸性功能单体被报道能够与氧化锆表面的氧原子间形成化学键,从而增强树脂与氧

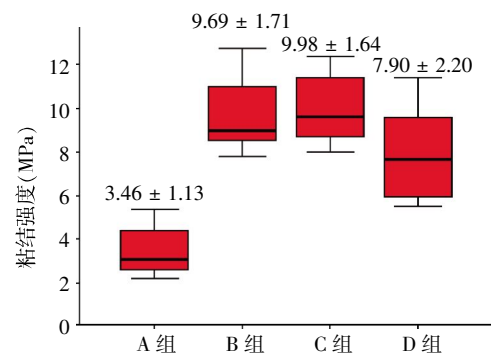
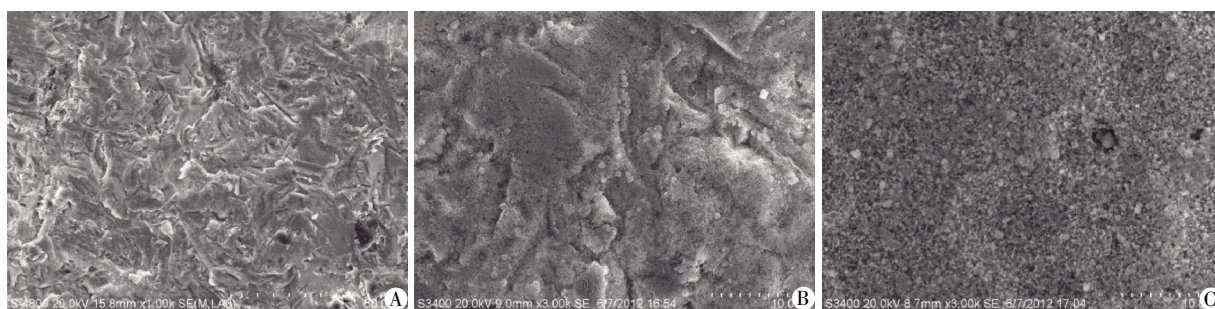


图 1 各组剪切粘结强度比较

Figure 1 Shear bond strength values of the four groups



A:氧化铝喷砂( $\times 1\ 000$ );B:氧化铝喷砂后,热  $H_2SO_4$  与  $(NH_4)_2SO_4$  混合溶液处理( $\times 3\ 000$ );C:氧化铝喷砂后,热 HF 和  $HNO_3$  混合溶液处理( $\times 3\ 000$ )。

图 2 氧化锆表面处理后的扫描电镜图像

Figure 2 Scanning electron microscope images of zirconia surface treated

化锆的粘结力<sup>[3-5]</sup>。10-MDP 是众多酸性功能单体中商品化最早、被研究时间最长的一种,含有 10-MDP 的陶瓷涂底剂或树脂水门汀也是临床上最为推荐的用于氧化锆陶瓷粘结的产品<sup>[2]</sup>。本研究中,除了单纯喷砂的对照组未使用含有 10-MDP 的陶瓷涂底剂 Clearfil Ceramic Primer 之外,其他各组均有应用,如此设计一方面可验证 Clearfil Ceramic Primer 涂底剂的效果,另一方面也可评价两种热酸液蚀刻法粗化氧化锆表面结合应用 Clearfil Ceramic Primer 涂底剂对氧化锆陶瓷粘结的增强效果,结果更具临床应用的参考价值。另外,本研究采用传统的 Bis-GMA 基树脂水门汀 Choice 作为粘结剂,其中不含酸性功能单体,避免了与氧化锆陶瓷间形成化学亲和力而对 Clearfil Ceramic Primer 涂底剂的功能造成干扰,以便真实评价各种表面处理对氧化锆陶瓷粘结强度提高的效果。

氧化锆陶瓷在机械切削过程中形成的原始粗糙度不足以提供微机械嵌合力,通常需要进行粗化处理<sup>[1-2]</sup>。虽然有文献报道喷砂会负面影响氧化锆陶瓷的机械强度<sup>[1-2]</sup>,然而多数学者认为喷砂能够粗化陶瓷表面、增大粘结面积、提高润湿性、相变增韧等优点<sup>[6-9]</sup>。因此,本研究以氧化铝喷砂作为各组瓷片的基本粗化处理。根据研究结果来看,尽管 SEM 观察显示喷砂处理的氧化锆表面出现了一定程度的粗化,能够发现许多相对较大的刻痕状沟槽(可能是高速运动的氧化铝砂粒撞击陶瓷表面后划出的痕迹),但剪切粘结强度测试显示单纯喷砂处理的 A 组试件具有最低的初期粘结强度,可见单纯依靠喷砂粗化仍然无法提供足够的微机械嵌合力。相对而言,单纯喷砂处理的氧化锆应用 Clearfil Ceramic Primer 涂底剂后粘结强度有大幅提高,与以往的研究结果相一致<sup>[10-11]</sup>。

氧化锆是一种两性氧化物,常温下化学惰性较

高,不溶于水、酸、碱或其他有机溶剂;加热状态时可溶于热浓 HF、 $HNO_3$ 、 $H_2SO_4$  等强酸,与碱共熔融状态时可形成锆酸盐。本研究分别选用  $H_2SO_4$  和  $(NH_4)_2SO_4$  混合溶液和 HF 和  $HNO_3$  混合溶液煮沸情况下对氧化锆进行蚀刻,尽管从扫描电镜图像上看两种酸混合液蚀刻后的氧化锆表面微观形态差别较大,1 000~3 000 倍视野下陶瓷表面的起伏也并未较喷砂处理者加大,但两者表面形态改变的共同点是蚀刻后氧化锆晶体间的晶界都暴露明显,并且形成了大量喷砂处理所不具备的细小微孔,理论上这些三维空间结构的形成都将使渗入的树脂水门汀形成更好的机械锁结结构,从而获得更高的微机械嵌合力,外力势必需将渗入这些结构中,将固化的树脂水门汀完全折断后才能破坏粘结,意味着消耗更大的能量。Casucci 等<sup>[12]</sup>发现,以 HCl 和  $FeCl_3$  在  $100^\circ C$  下对不同品牌的氧化锆陶瓷进行 30 min 的蚀刻,可以获得较氧化铝喷砂、选择性渗透蚀刻更大的表面粗糙度,因此能够提供较单纯喷砂更高的氧化锆/树脂的微拉伸粘结强度<sup>[13]</sup>。本研究虽使用了不同的酸液对氧化锆进行蚀刻,但亦显示了类似的结果。从本研究的剪切粘结强度测试结果来看,经过两种不同的酸混合溶液蚀刻的氧化锆陶瓷试件应用 Clearfil Ceramic Primer 涂底剂后与树脂间形成的初期粘结强度较单独喷砂后应用涂底剂有显著提高,差别具有统计学意义,与扫描电镜观测的表面粗化形态差别相吻合。同时,统计学结果亦发现 D 组试件粘结强度的标准差大于 B 组和 C 组,说明热酸蚀刻不仅能够对氧化锆的初期粘结强度起到增强作用,而且能增强效果的稳定。

#### [参考文献]

- [1] Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature[J]. J Prosthet Dent, 2003, 89(3):

- 268-274
- [2] Mair L, Padipatvuthikul P. Variables related to materials and preparing for bond strength testing irrespective of the test protocol[J]. *Dent Mater*, 2010, 26(2): e17-23
- [3] Chen L, Suh BI, Brown D, et al. Bonding of primed zirconia ceramics; evidence of chemical bonding and improved bond strengths[J]. *Am J Dent*, 2012, 25(2): 103-108
- [4] Lung CY, Botelho MG, Heinonen M, et al. Resin zirconia bonding promotion with some novel coupling agents[J]. *Dent Mater*, 2012, 28(8): 863-872
- [5] Dias de Souza GM, Thompson VP, Braga RR. Effect of metal primers on microtensile bond strength between zirconia and resin cements[J]. *J Prosthet Dent*, 2011, 105(5): 296-303
- [6] Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, et al. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics [J]. *J Biomed Mater Res*, 2000, 53(4): 304-313
- [7] Della Bona A, Borba M, Benetti P, et al. Effect of surface treatments on the bond strength of a zirconia-reinforced ceramic to composite resin [J]. *Braz Oral Res*, 2007, 21(1): 10-15
- [8] Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, et al. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics [J]. *J Biomed Mater Res*, 2000, 53(4): 304-313
- [9] Guazzato M, Quach L, Albakry M, et al. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic[J]. *J Dent*, 2005, 33(1): 9-18
- [10] Yoshida K, Tsuo Y, Atsuta M. Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler[J]. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2006, 77(1): 28-33
- [11] Ozcan M, Nijhuis H, Valandro LF. Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging[J]. *Dent Mater J*, 2008, 27(1): 99-104
- [12] Casucci A, Mazzitelli C, Monticelli F, et al. Morphological analysis of three zirconium oxide ceramics; Effect of surface treatments[J]. *Dent Mater*, 2010, 26(8): 751-760
- [13] Casucci A, Monticelli F, Goracci C, et al. Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic - resin cement microtensile bond strength [J]. *Dent Mater*, 2011, 27(10): 1024-1030
- [收稿日期] 2012-08-20

(上接第 1582 页)

- mediated quinolone resistance and its association with extended-spectrum beta-lactamase and AmpC beta-lactamase in *Enterobacteriaceae* [J]. *Korean J Lab Med*, 2011, 31(4): 257-264
- [4] Koratzanis E, Souli M, Galani I, et al. Epidemiology and molecular characterisation of metallo- $\beta$ -lactamase-producing *Enterobacteriaceae* in a university hospital Intensive Care Unit in Greece [J]. *Int J Antimicrob Agents*, 2011, 38(5): 390-397
- [5] Nedjai S, Barguigua A, Djahmi N, et al. Prevalence and characterization of extended spectrum  $\beta$ -lactamases in *Klebsiella-Enterobacter-Serratia* group bacteria, in Algeria [J]. *Med Mal Infect*, 2012, 42(1): 20-29
- [6] Yang FC, Yan JJ, Hung KH, et al. Characterization of er-tapenem-resistant *Enterobacter cloacae* in a Taiwanese university hospital [J]. *J Clin Microbiol*, 2012, 50(2): 223-226
- [收稿日期] 2012-07-23