

## 热酸蚀刻法粗化处理氧化锆陶瓷表面的初步研究

吴建中<sup>1</sup>, 谢海峰<sup>2</sup>, 陈 晨<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup> 盱眙县人民医院口腔科, 江苏 盱眙 211700; <sup>2</sup> 南京医科大学口腔医学研究所, 江苏 南京 210029)

**[摘要]** 目的: 对不同表面处理方式粗化的氧化锆陶瓷进行表面形态学观察和粗糙度测量。方法: 制作氧化锆瓷片, 分为 4 组接受不同的表面处理(A: 氧化铝喷砂; B: 摩擦化学法硅涂层; C: 热 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 蚀刻; D: 热 HF/HNO<sub>3</sub> 蚀刻)。扫描电镜(SEM)观察氧化铝砂砾、Cojet 砂砾, 以及 4 种表面处理的氧化锆瓷片表面的形态, 分别以三维景深显微镜和原子力显微镜测量各组瓷片的表面粗糙度。测量结果进行统计分析。结果: A、B 组瓷片呈现了类似的表面粗化形态; C、D 组瓷片高倍 SEM 视野下呈现了更好的粗化结构。粗糙度测量结果及统计分析显示, 微米级粗糙度大小依次为, C 组 > A 组、B 组 > D 组 ( $P < 0.05$ ); 纳米级粗糙度大小依次为, C、D 组 > A、B 组 ( $P < 0.05$ )。结论: 热酸蚀刻对氧化锆陶瓷提供了更好的纳米级表面粗糙度和表面粗化结构。

**[关键词]** 表面处理; 氧化锆; 粘接; 粗糙度; 酸蚀; 硅涂层

**[中图分类号]** R783.1

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 1007-4368(2013)12-1789-06

**doi:** 10.7655/NYDXBNS20131241

## Surface roughening of zirconia via hot acid etching

Wu Jianzhong<sup>1</sup>, Xie Haifeng<sup>2</sup>, Chen Chen<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>Department of Oral, People's Hospital of XuYi County, XuYi 211700; <sup>2</sup>Institute of Stomatology, NJMU, Nanjing 210029, China)

**[Abstract]** **Objective:** To observe the micro-morphologic of the zirconia surface treated with different roughening methods and test roughness of these surface. **Methods:** Zirconia blocks were manufactured and divided into four groups receiving different treatments (A, alumina sandblasting; B, tribochemical silica coating; C, hot H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etching; D, hot HF/HNO<sub>3</sub> etching). An scanning electron microscope (SEM), and an atomic force microscope (AFM) were used to address the treated zirconia surface. The roughness values of the four groups were statistically analyzed. **Results:** Specimens of group A and B showed similar micro-morphologic, while group C and D presented a better roughening structure. The micron-scale roughness values were ranked as group C > groups A and B > group D ( $P < 0.05$ ), while the nano-scale roughness value of the two hot acid etching groups were statistically higher than that of the other two groups ( $P < 0.05$ ). **Conclusion:** Etching zirconia with hot acids provided a better roughening structure and higher nano-scale roughness.

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

[Acta Univ Med Nanjing, 2013, 33(11): 1789-1794]

氧化锆较其他种类的全瓷材料具有更优良的机械性能, 但该类全瓷修复体的临床使用寿命仍然与氧化锆陶瓷的粘接性能密切相关。目前, 氧化锆陶瓷的粘接性能依靠表面粗化处理和化学调节来增强, 而研究证明, 缺少表面粗化处理时, 氧化锆陶瓷与树脂的粘接耐久性会严重降低<sup>[1]</sup>。当前对氧化锆

进行表面粗化处理的手段最常用的是喷砂, 然而大量研究证实, 喷砂在操作过程中产生的应力作用容易导致 Y-TZP 内部微裂纹的产生, 采用化学蚀刻的办法进行粗化处理显然可以避免这一问题。本研究考察了酸液在一定条件下蚀刻氧化锆陶瓷的能力并与传统的喷砂方法进行比较, 评价氧化锆陶瓷在 4 种表面粗化处理后的微观形态学特点和粗糙度。

**[基金项目]** 江苏省教育厅大学生实践创新训练计划立项项目(201310312060X)

\*通信作者(Corresponding author), E-mail: ccchicy@njmu.edu.cn

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

试验用材料见表1。试验用仪器如下:低速切割机(Isomet 1000, Buehler, 美国);氧化锆结晶炉(Kavo Therm, 德国);笔式喷砂机(天津嘉年华富通医疗设备有限公司);摩擦化学法硅涂层系统(Microetcher, Danville Materials, 美国);场发射扫描电子显微镜(SEM)(LEO 1530VP, Oberkochen, 德国);原子力显微镜(PicoPlus, Molecular Imaging Inc., 美国);超景深三维显微镜(VHX-600K, Keyence, 日本)。

1.2 方法

将预烧结的氧化钇稳定四方相氧化锆(Y-TZP)可切削瓷块以低速金刚砂切割机在水冷下切割出尺寸为12 mm × 8 mm × 2 mm的瓷片28枚,

随后在氧化锆结晶炉中按厂家要求程序进行完全烧结。将28枚瓷片分为4组并接受不同的表面处理(表2)。

将2种砂砾(氧化铝砂砾及Cojet砂砾)喷金后以扫描电镜观察。各实验组随机选取1枚瓷片喷金后以扫描电镜观察表面微观形态,3枚瓷片以超景深三维显微镜观察,测量表面粗糙度,3枚瓷片以原子力显微镜观察,测量表面粗糙度(每样本选取表面3个不同位置点)。

1.3 统计学方法

以独立样本t检验比较各组瓷片表面粗糙度值。统计软件为SPSS17.0。

表1 试验用的主要材料及描述

Table 1 Description of main materials used in the present study

材料名	产品名及厂家	产品描述
氧化钇稳定四方相氧化锆(Y-TZP)	Everest ZS-Ronde, KAVO, 德国	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> 94.4wt%, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.2wt%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2~0.5wt%。
氧化铝砂	济宁市运河金刚砂厂	110μm 氧化铝砂砾
摩擦化学法硅涂层系统用砂	CoJet, 3M Deutschland GmbH, 德国	30μm 包裹纳米氧化硅微粒的氧化铝砂砾
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	扬州沪宝化学试剂有限公司	化学纯, 浓度 96%~98%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	上海凌峰化学试剂有限公司	化学纯
HNO <sub>3</sub>	扬州沪宝化学试剂有限公司	化学纯, 浓度 65%~68%
HF	上海试四赫维试剂公司	化学纯, 浓度 40%

表2 各组瓷片的表面处理描述

Table 2 Description of surface treatments of Y-TZP for the four groups

组别	表面处理方法摘要	表面处理方法描述
A	喷砂	距离表面10 mm处以110 μm氧化铝喷砂20 s, 压强为0.4 MPa。
B	摩擦化学法硅涂层	距离表面10 mm处以30 μmCoJet砂砾喷涂15 s, 压强0.3 MPa。
C	热H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 蚀刻	以100℃ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 和(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 混合溶液(1:1)处理30 min, 冲洗吹干。
D	热HF/HNO <sub>3</sub> 蚀刻	以100℃ HF和HNO <sub>3</sub> 混合溶液(1:1)处理30 min后冲洗吹干。

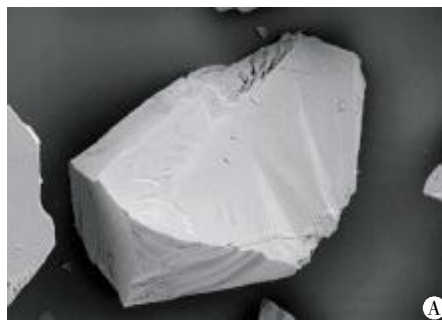
2 结果

2.1 SEM观察

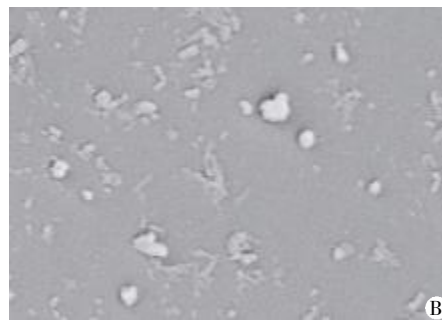
氧化铝砂砾呈现不规则立体形状,具有尖锐的线角或边缘嵴,高倍视野下可见表面光滑(图1);氧

化铝喷砂的Y-TZP表面呈现一定程度的粗化,有明显的刻痕状沟槽形成,高倍视野下晶粒明显,表面未发现孔隙,典型的SEM照片见图2。

Cojet砂砾较氧化铝砂砾圆钝态,未见尖锐的线角或边缘嵴,相同放大倍数下体积明显较小,高倍视



×200



×10 000

图1 氧化铝砂砾的大体形态(A)及表面形态(B)

Figure 1 A typical alumina sand (A); a side surface of a alumina sand (B)

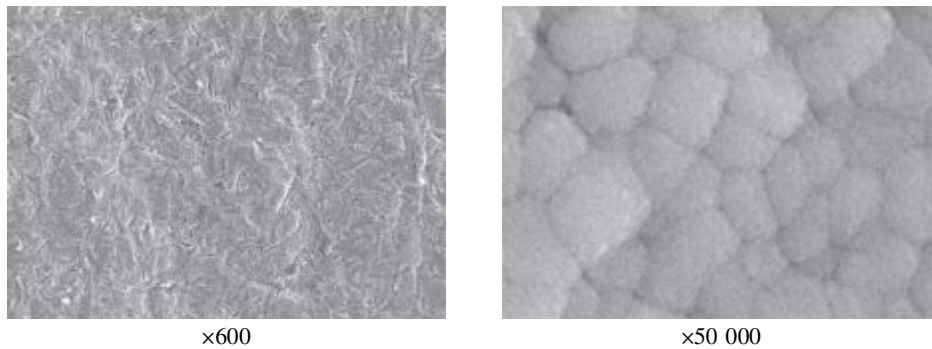


图 2 氧化铝喷砂 Y-TZP 表面的 SEM 图像

Figure 2 Y-TZP surface sandblasted with alumina sands at magnifications

野下可见砂砾表面包裹的细密的球形微粒(图 3); 摩擦化学法制备硅涂层的 Y-TZP 表面低倍视野下类似于喷砂形成的粗化表面,但存在散在分布的簇

状微粒附着,高倍视野可见大量镶嵌的球形纳米颗粒,与 Cojet 砂砾表面的氧化硅微粒形态相一致(图 4)。

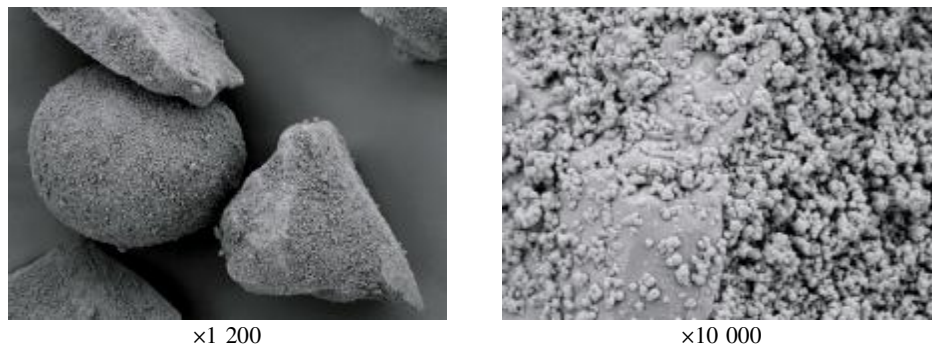


图 3 Cojet 砂砾的大体形态及表面形态

Figure 3 Typical CoJet sands; the side surface of a CoJet sand

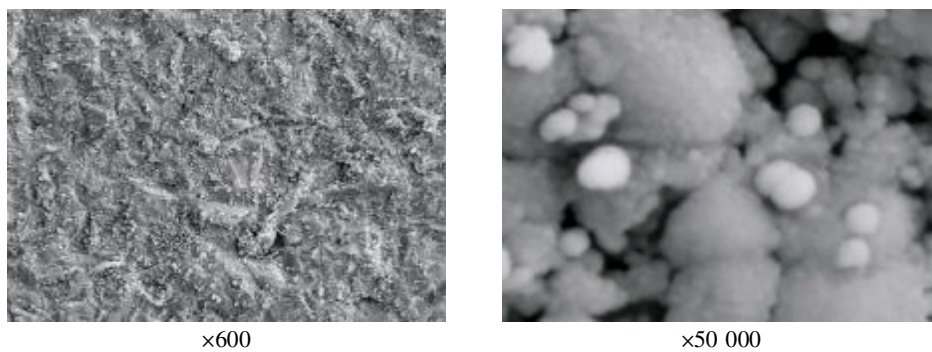


图 4 Cojet 砂砾喷涂 Y-TZP 表面的 SEM 图像

Figure 4 Tribochemically silica coated Y-TZP surface magnifications

经热  $H_2SO_4/(NH_4)_2SO_4$  混合溶液处理后的 Y-TZP 表面呈现不规则的沟隙形态,高倍视野下可见晶粒起伏平坦,晶粒间结合疏松,沟隙深度较大,典型的 SEM 照片见图 5。

经热  $HF/$ 和  $HNO_3$  混合溶液处理后的 Y-TZP 表面呈现疏松的沙滩状结构,高倍视野下可见晶粒结合更为疏松,大量孔隙和晶粒形成三维网络样空间结构,沟裂间的区域相互错落,典型的 SEM 照片见图 6。

## 2.2 超景深三维显微镜观察及表面粗糙度测量

超景深三维显微镜在 5 000 倍下观察各种表面处理后 Y-TZP 瓷片的表面形态见图 7。测量获得的粗糙度为微米级,均数及标准差见表 3。

## 2.3 原子力显微镜观察及表面粗糙度测量

原子力显微镜观察各种表面处理后 Y-TZP 瓷片的表面形态见图 8。测量获得的粗糙度为纳米级,均数及标准差见表 3。

根据独立样本  $t$  检验结果,超景深三维显微镜

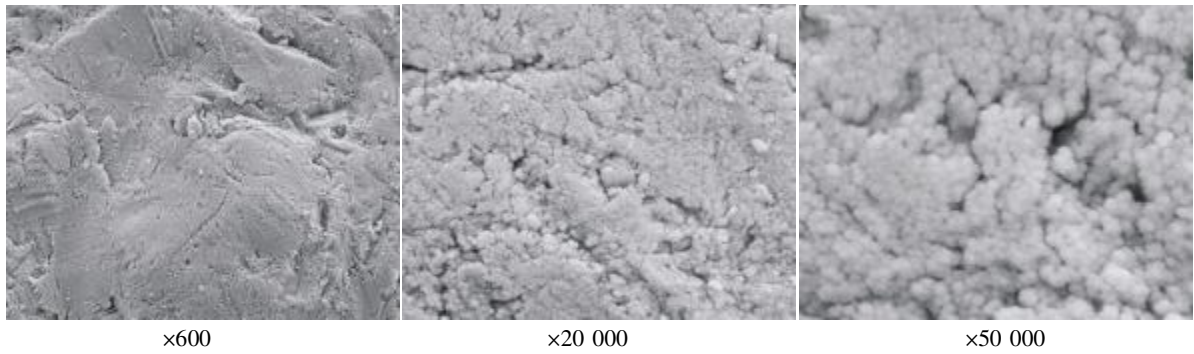


图5 热 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液蚀刻 Y-TZP 表面的 SEM 图像  
Figure 5 Hot H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etched Y-TZP surfaces at magnifications.

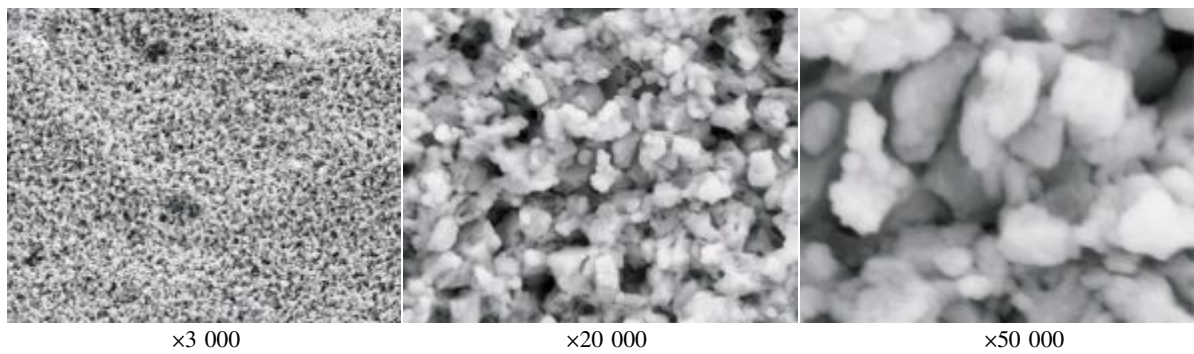
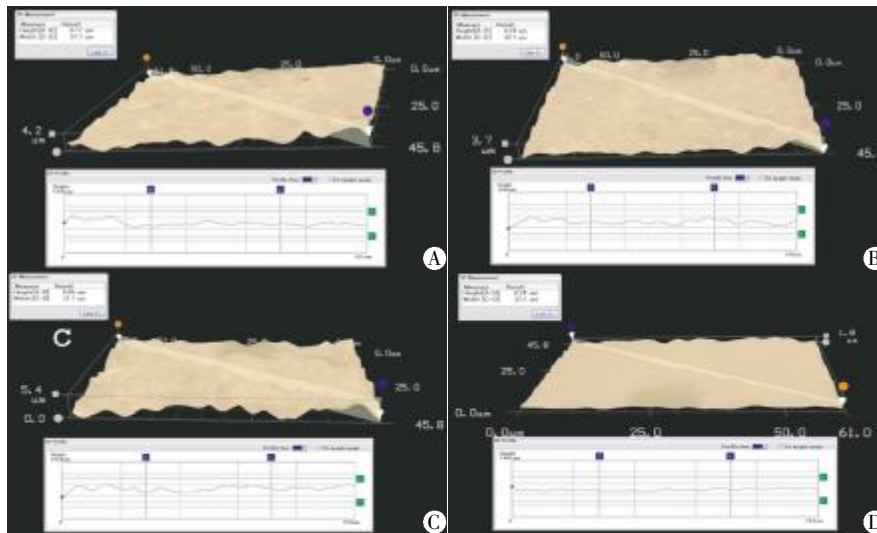


图6 热 HF/HNO<sub>3</sub> 混合溶液蚀刻 Y-TZP 表面的 SEM 图像  
Figure 6 Hot HF/HNO<sub>3</sub> etched Y-TZP surfaces at magnifications



A: alumina sandblasting; B: tribochemical silica coating; C: hot H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etching; D: hot HF/HNO<sub>3</sub> etching。

图7 三维景深显微镜观测三维重建结果

Figure 7 3D digital microscope observation results

分析获得的表面粗糙度值 C 组最大,与其他 3 组相比均有统计学差异 ( $P < 0.05$ ),D 组相比其他 3 组的粗糙度值最小 ( $P < 0.05$ ),A 组和 B 组之间无统计学差异 ( $P > 0.05$ )。原子力显微镜分析获得的表面粗糙度值 C 组和 D 组高于 A 组和 B 组 ( $P < 0.05$ ),但 C 组和 D 组之间以及 A 组和 B 组之间无统计学差异 ( $P > 0.05$ )。

### 3 讨论

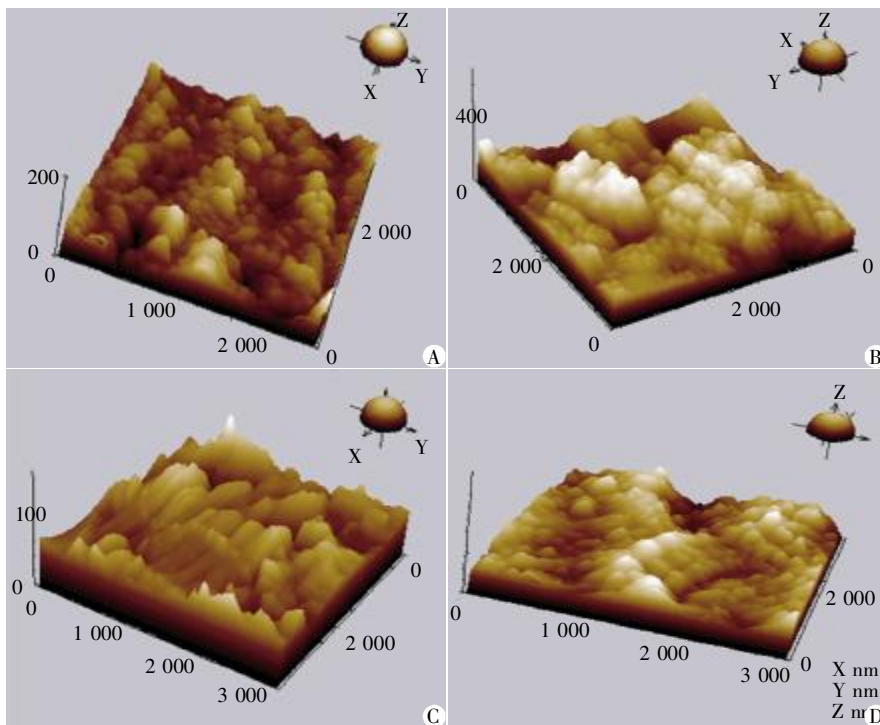
Y-TZP 陶瓷与树脂粘接的机制在于提高两者之间的机械嵌合力以及化学粘接作用。研究发现,前者粗化的陶瓷表面与渗入固化的树脂水门汀之间形成的微机械嵌合力是确保基础粘接力和良好粘接耐久性的前提条件<sup>[2-4]</sup>。氧化铝喷砂是 Y-TZP 陶瓷常用的

表 3 不同表面粗化处理 Y-TZP 的表面粗糙度值均数及标准差

Table 3 Surface roughness values of each group (Mean ± Standard Deviation)

组别	超景深三维显微镜 观察结果(μm)	原子力显微镜 观察结果(nm)
A	1.89 ± 0.41	728.82 ± 11.72
B	1.49 ± 0.30	729.18 ± 32.18
C	2.75 ± 0.70	920.12 ± 186.40
D	0.75 ± 0.25	971.56 ± 61.81

表面粗化处理方法,虽然研究认为氧化铝喷砂粗化相比较未进行任何处理的 Y-TZP 陶瓷具有与树脂更好的粘接性能<sup>[3-5]</sup>,但大量研究发现,氧化铝会加剧 Y-TZP 陶瓷自身的低温衰减,影响陶瓷的远期机械性能<sup>[6-7]</sup>。摩擦化学法硅涂层方法(本研究中所使用的 Cojet 砂砾喷砂即属此方法)是另一种处理 Y-TZP 陶瓷表面的常用方法,该方法使用一种特殊的表面覆盖有氧化硅层的氧化铝砂砾喷砂,具有兼顾提高 Y-TZP 陶瓷与树脂之间的微机械嵌合力与化学粘接



A: alumina sandblasting; B: tribochemical silica coating; C: hot  $H_2SO_4/(NH_4)_2SO_4$  etching; D: hot  $HF/HNO_3$  etching。

图 8 原子力显微镜观测表面形态

Figure 8 AFM images of Y-TZP surfaces treated

力的作用<sup>[8-10]</sup>。然而与氧化铝喷砂相同,摩擦化学法硅涂层方法在喷砂过程中同样会产生应力,因此也不能避免 Y-TZP 陶瓷低温衰减效应的加剧。

倘使使用一种方法,使其在不诱导应力产生的条件下对 Y-TZP 陶瓷进行表面粗化处理,获得与上述方法相近或更好的粗化形态,那么这一方法将无疑更具吸引力,对于 Y-TZP 全瓷修复体的远期临床效果也是具有重要意义的。酸蚀是粗化玻璃基陶瓷的常用方法,HF 酸能够与玻璃基陶瓷中的  $SiO_2$  成分反应生成可溶物脱离陶瓷实体,从而获得表面良好的粗化效果<sup>[11-13]</sup>。然而与玻璃基全瓷材料不同,Y-TZP 陶瓷化学性能稳定,无法通过常规的 HF 酸蚀刻获得表面粗化<sup>[14-15]</sup>。为了实现酸对 Y-TZP 陶瓷的蚀刻,本课题组设计了两种混合酸液在加热条件下

对 Y-TZP 陶瓷表面的蚀刻。其原理是基于酸液在加热条件下选择性地腐蚀氧化锆表面不规则排列的高能原子,生成可溶物脱离陶瓷表面,形成粗化。根据本实验的结果显示,所设计的两种混合酸液均能在  $100^\circ C$  时对 Y-TZP 陶瓷进行蚀刻。

本实验中,三维景深显微镜测量显示热  $H_2SO_4/(NH_4)_2SO_4$  酸溶液蚀刻获得了比氧化铝喷砂和摩擦化学法硅涂层更大的微米级粗糙度,但热  $HF/HNO_3$  酸溶液蚀刻却获得了最低微米级粗糙度。由于三维景深显微镜受分辨率限制,最大只能检测微米级的粗糙度,因此本实验选择 SEM 和 AFM 观察分析更精细的粗化结构。本实验的 SEM 观察发现,两种热酸溶液呈现了不同形态的蚀刻表面:低倍视野下,热  $HF/HNO_3$  酸溶液蚀刻的表面起伏较热  $H_2SO_4/$

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸溶液蚀刻以及氧化铝喷砂和摩擦化学法硅涂层小,这也是为何三维景深显微镜测量显示热 HF/HNO<sub>3</sub> 酸溶液蚀刻比热 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 酸溶液蚀刻获得的微米级粗糙度低的原因;而高倍视野下,经热酸溶液蚀刻后的 Y-TZP 陶瓷表面与氧化铝喷砂及摩擦化学法硅涂层方法表现出完全不同的微观形态,形成了大量的微孔和裂隙结构,尤其是热 HF/HNO<sub>3</sub> 酸溶液蚀刻却呈现出非常良好的蜂窝样三维纳米孔隙结构,因此原子力显微镜测量结果显示两种酸溶液蚀刻表面具有更大的纳米级表面粗糙度。理论上,这些纳米级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微机械嵌合结构,从而获得更高的微机械嵌合力,外力必需渗入这些结构中固化的树脂水门汀完全折断后才能破坏粘接,意味着消耗更大的能量,越大的粗糙度意味着更强的机械嵌合力。不难推测,纳米级粗糙度的大小才是评价微机械嵌合力大小的必要条件。值得一提的是,为何表面形态有很大差别的两种热酸蚀刻表面在原子力显微镜测量中显示了相似的纳米级粗糙度则需进一步研究。SEM 观察亦发现,Cojet 砂砾喷砂处理的 Y-TZP 陶瓷表面还可见大量球形纳米微粒,与 Cojet 砂砾自身表面的球形微粒形态大小一致,说明 Y-TZP 陶瓷表面附着的应是纳米氧化硅微粒。大体来看,以氧化铝砂砾喷砂和 Cojet 砂砾喷砂处理 Y-TZP 陶瓷表面形成了相似的粗化形态,不论是三维景深显微镜所测量出的微米级粗糙度还是原子力显微镜测量出的纳米级粗糙度,两者之间也都不具有统计学差异,这说明 Cojet 砂砾喷砂镶嵌于 Y-TZP 陶瓷表面的氧化硅微粒不对表面粗糙度造成影响。同时,SEM 亦观察到氧化铝砂砾较 Cojet 砂砾具有更大的体积以及尖锐的线角和边缘,证明喷砂使用砂砾的形状和大小与粗化能力之间并无一定的关联。另外,根据厂家提供的资料,具有更小直径的 Cojet 砂砾对 Y-TZP 陶瓷机械性能的影响更小,但是否砂砾的圆钝外形也会较更具攻击力的尖锐外形减小陶瓷内部微裂的形成,从而减低 Y-TZP 陶瓷的低温衰减效应则值得进一步研究。以上结果中可以认为,在提供同样的粗化程度的情况下,即使不考虑化学粘接作用,摩擦化学法硅涂层方法也较氧化铝喷砂具有明显优势。

## [参考文献]

[1] Komine F, Fushiki R, Koizuka M, et al. Effect of surface treatment on bond strength between an indirect composite material and a zirconia framework [J]. *J Oral Sci*, 2012,

54(1):39-46

- [2] Casucci A, Osorio E, Osorio R, et al. Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks [J]. *J Dent*, 2009, 37(11):891-897
- [3] Kern M, Barloi A, Yang B. Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding [J]. *J Dent Res*, 2009, 88(9):817-822
- [4] Yang B, Barloi A, Kern M. Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin [J]. *Dent Mater*, 2010, 26(1):44-50
- [5] Attia A, Kern M. Long-term resin bonding to zirconia ceramic with a new universal primer [J]. *J Prosthet Dent*, 2011, 106(5):319-327
- [6] Re D, Augusti D, Augusti G, et al. Early bond strength to low-pressure sandblasted zirconia; evaluation of a self-adhesive cement [J]. *Eur J Esthet Dent*, 2012, 7(2):164-175
- [7] Yamaguchi H, Ino S, Hamano N, et al. Examination of bond strength and mechanical properties of Y-TZP zirconia ceramics with different surface modifications [J]. *Dent Mater J*, 2012, 31(3):472-480
- [8] Heikkinen TT, Lassila LV, Matinlinna JP, et al. Effect of operating air pressure on tribochemical silica-coating [J]. *Acta Odontol Scand*, 2007, 65(4):241-248
- [9] Kumbuloglu O, Lassila LV, User A, et al. Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air-particle abrasion methods [J]. *Oper Dent*, 2006, 31(2):248-255
- [10] Chen L, Suh BI, Kim J, et al. Evaluation of silica-coating techniques for zirconia bonding [J]. *Am J Dent*, 2011, 24(2):79-84
- [11] Ozcan M, Valandro LF, Pereira SM, et al. Effect of surface conditioning modalities on the repair bond strength of resin composite to the zirconia core/veneering ceramic complex [J]. *J Adhes Dent*, 2013, 15(3):207-210
- [12] Klosa K, Boesch I, Kern M. Long-term bond of glass ceramic and resin cement; evaluation of titanium tetrafluoride as an alternative etching agent for lithium disilicate ceramics [J]. *J Adhes Dent*, 2013, 15(4):377-383
- [13] Guarda GB, Correr AB, Gonçalves LS, et al. Effects of surface treatments, thermocycling, and cyclic loading on the bond strength of a resin cement bonded to a lithium disilicate glass ceramic [J]. *Oper Dent*, 2013, 38(2):208-217
- [14] Elsaka SE. Effect of surface treatments on the bonding strength of self-adhesive resin cements to zirconia ceramics [J]. *Quintessence Int*, 2013, 44(6):407
- [15] Piascik JR. Critical appraisal. Resin bonding to zirconia [J]. *J Esthet Restor Dent*, 2012, 24(6):417-420

[收稿日期] 2013-05-07