

· 技术与方法 ·

不同表面处理对二硅酸锂玻璃陶瓷粗糙度及形态学的影响

孟虹良^{1,2}, 杨路^{1,2}, 吴欣祎^{1,2}, 陈冰卓^{1,2}, 陈晨^{1,3}, 张怀勤^{1,2*}, 谢海峰^{1,2*}¹南京医科大学口腔疾病研究江苏省重点实验室, 江苏 南京 210029; ²南京医科大学附属口腔医院口腔修复科, ³牙体牙髓科, 江苏 南京 210029

[摘要] 目的:探讨不同表面处理对二硅酸锂玻璃陶瓷的表面微观形态以及粗糙度的影响。方法:制作相同规格的二硅酸锂玻璃陶瓷片(12 mm×15 mm×2 mm),经过厂家推荐的烧结程序完全烧结、常规表面抛光处理后分为对照、喷砂和氢氟酸3组,样本经过表面处理后以表面轮廓仪测量表面粗糙度,并以场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察表面微观形态。结果:SEM观察显示,抛光陶瓷表面相对平整光滑,而氢氟酸处理后,陶瓷表面基质溶解,暴露出二硅酸锂晶体且相互交叉排列,氧化铝喷砂后陶瓷表面可见不规则浅凹状结构;表面轮廓仪测量结果表明喷砂及酸蚀处理后陶瓷表面粗糙度显著增加($P < 0.05$)。结论:氧化铝喷砂、氢氟酸酸蚀可以显著增加二硅酸锂玻璃陶瓷的表面粗糙度。

[关键词] 二硅酸锂;喷砂;酸蚀;表面微观形态;表面粗糙度**[中图分类号]** R783.1**[文献标志码]** A**[文章编号]** 1007-4368(2019)07-1052-05**doi:** 10.7655/NYDXBNS20190724

Effects of different surface treatments on morphology and surface roughness of lithium disilicate glass-ceramic

Meng Hongliang^{1,2}, Yang Lu^{1,2}, Wu Xinyi^{1,2}, Chen Bingzhuo^{1,2}, Chen Chen^{1,3}, Zhang Huaiqin^{1,2*}, Xie Haifeng^{1,2*}¹Jiangsu Key Laboratory of Oral Diseases, Nanjing Medical University, Nanjing 210029; ²Department of Prosthodontics, ³Department of Endodontics, the Affiliated Stomatological Hospital of Nanjing Medical University, Nanjing 210029, China

[Abstract] **Objective:** To evaluate the effects of different surface treatments on micro-structure and surface roughness of lithium disilicate glass-ceramic. **Methods:** After being sintered, routinely polished and washed, 80 lithium disilicate glass-ceramic plates (12 mm×15 mm×2 mm) were randomly divided into three groups as follows: untreated, as control; sandblasted with 50 μm Al₂O₃; etched with 9.5% HF. The ceramic plates received different surface treatments were observed with a scanning electron microscope (SEM) and their surface roughness were tested by a profilometer. **Results:** SEM showed that the surface of polished ceramics was relatively smooth, and after hydrofluoric acid treatment, the ceramic surface matrix dissolves, exposing two lithium silicate crystals and intersecting each other, alumina sandblasting after the ceramic surface could be seen irregular shallow concave structure; the measurement results of surface contour meter showed that the surface roughness of ceramics increased significantly after sand blasting and acid etching treatment ($P < 0.05$). **Conclusion:** HF etching and sandblasting can increase the roughness of lithium disilicate glass-ceramic.

[Key words] lithium disilicate glass-ceramic; sandblasting; etching; morphological observation; surface roughness

[Acta Univ Med Nanjing, 2019, 39(07): 1052-1056]

[基金项目] 国家自然科学基金(81400539);江苏省自然科学基金(BK20150998);江苏省高校自然科学基金(15KJB320003);江苏高校优势学科建设工程资助项目(2014-37)

*通信作者(Corresponding author), E-mail: dentzhq@126.com; xhf-1980@126.com

二硅酸锂玻璃陶瓷因其优良的机械性能、美学效果以及良好的生物相容性成为目前临床上应用广泛的椅旁计算机辅助设计/计算机辅助制作(CAD/CAM)修复材料之一,常用于贴面、全冠以及冠桥等修复体的制作^[1-2]。然而二硅酸锂玻璃陶瓷

修复体因自身脆性其临床长期稳定性有赖于良好的粘接^[3-6],为了延长修复体的临床使用寿命,需要通过酸蚀或喷砂等方法对修复体内冠进行表面处理,使其粘接更加牢固。

研究证实二硅酸锂玻璃陶瓷的表面粗化方式有多种,包括喷砂、酸蚀等,关于喷砂以及氢氟酸处理对陶瓷与树脂间粘接强度的影响已有研究^[5,7-9],但关于粗化后二硅酸锂玻璃陶瓷表面微观形态以及粗糙度的研究较少。因此本研究的目的是探讨喷砂、酸蚀这两种不同表面处理方式对二硅酸锂玻璃陶瓷的表面微观形态以及粗糙度的影响。

1 材料和方法

1.1 材料

可切削二硅酸锂玻璃陶瓷块(义获嘉伟瓦登特公司,列支敦士登);氢氟酸(Bisco公司,美国);低速切割机(Isomet 100, Buehler公司,美国);烤瓷炉(Programat P3000, 美国);喷砂机(Lndp-Ⅲ, 嘉年富通,天津);表面轮廓仪(Contour GT-X 3D optical microscope, Bruker公司,美国);扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, S-4800, Hitachi公司,日本)。

1.2 方法

1.2.1 试件的制作与处理

使用低速切割机将可切削二硅酸锂玻璃陶瓷块切割成相同规格(12 mm×15 mm×2 mm)的瓷片18枚。所有瓷片置于烤瓷炉中按照厂家推荐的烧结程序进行充分烧结,将所有样本使用600目、800目和1 000目碳化硅砂纸依次常规打磨抛光后在无水乙醇中超声清洗10 min,无油压缩空气吹干。随机分为3组,每组6个,分别接受以下表面处理:不进行进一步处理、常规抛光处理者作为对照组;氧化铝喷砂,以50 μm的氧化铝颗粒在距离样本表面约10 mm处在0.25 MPa气压下持续喷砂20 s,即喷砂组;以9.5%氢氟酸处理20 s,流水冲洗1 min,即氢氟酸组。处理后的瓷片以流水冲洗后烘干备用。

1.2.2 SEM表面形态观察

经过抛光、喷砂和9.5%氢氟酸处理的二硅酸锂玻璃陶瓷片进行表面喷金,以SEM在二次电子模式下进行微观形态学观察,工作电压为15 kV,工作距离为10 mm,分别在3 000、5 000和10 000倍下观察。

1.2.3 表面粗糙度的检测

经过抛光、喷砂和9.5%氢氟酸处理的二硅酸锂

玻璃陶瓷片以表面轮廓仪进行表面粗糙度测量,每个样本表面随机选取3个区域进行测量。

1.3 统计学方法

记录各组的粗糙度数值,对数据进行正态性以及方差齐性检验后,使用单因素方差分析及post hoc tests(Tukey's HSD test)确定不同表面处理方式对二硅酸锂玻璃陶瓷表面粗糙度的影响。统计分析采用SPSS 22.0数据分析软件,显著性水平为 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 表面形态

未经进一步处理的二硅酸锂玻璃陶瓷片(图1)在经过研磨、抛光、烧结后表面可见明显的二硅酸锂晶体结构,高倍视野下表面相对平整、光滑,未见明显孔隙及凹凸结构,仅可见瓷片制备过程中产生的细微划痕,尽管经过抛光处理仍不能去除较深的划痕。

氧化铝喷砂显著增加了陶瓷表面的粗糙度,喷砂后的二硅酸锂玻璃陶瓷片(图1)可见表层少量基质被去除,高倍视野下可见二硅酸锂晶体结构消失,表面形成了凹陷、沟裂等不规则结构,且可见明显的细小裂纹。

氢氟酸酸蚀后的二硅酸锂玻璃陶瓷片SEM观察见图1。氢氟酸处理后,瓷片表面的玻璃基质被部分溶解,产生了粗糙多孔的表面结构,高倍视野下可见针状二硅酸锂晶体结构暴露且相互交叉排列,而晶体相连处形成了广泛分布的孔隙。

2.2 表面粗糙度

图2为玻璃陶瓷片表面的三维形貌图,对照组陶瓷表面较光滑,未见明显的凹陷或凸起,除了试件制备过程中产生了少许划痕;喷砂以及氢氟酸处理后,陶瓷表面形貌发生显著变化。喷砂处理者陶瓷表面呈现出分布不规则、大小不等的凹槽,形成较大的凹陷和凸起,瓷片表面部分基质及晶体被去除;9.5%氢氟酸处理者陶瓷表面可见分布均匀的波浪状。

不同表面处理对玻璃陶瓷表面粗糙度的影响见表1。单因素方差分析结果表明,与对照组相比,喷砂以及氢氟酸处理组陶瓷片表面粗糙度显著增加($P < 0.05$),且喷砂处理产生的粗糙度值最高。

3 讨论

与传统玻璃基陶瓷相比,二硅酸锂玻璃陶瓷具有较高的机械强度和韧性,但与氧化锆、氧化铝等氧化物陶瓷相比,材料的脆性是其不可避免的缺

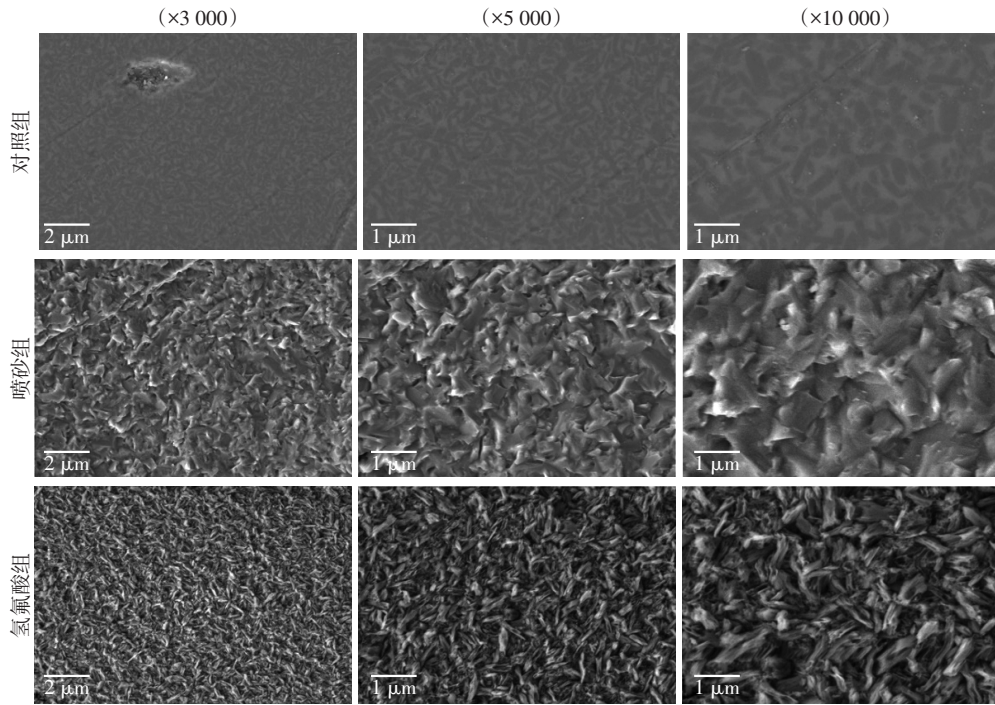
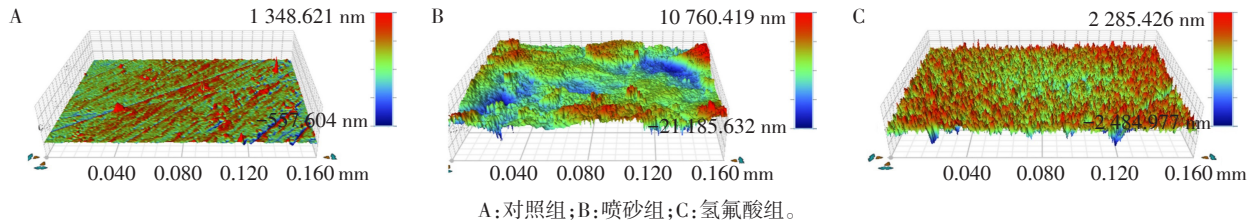


图1 二硅酸锂玻璃陶瓷片SEM观察

Figure 1 SEM images of lithium disilicate glass-ceramic plates



A:对照组;B:喷砂组;C:氢氟酸组。

图2 玻璃陶瓷表面三维形貌图($\times 50$)

Figure 2 Representative images of lithium disilicate glass-ceramic plates($\times 50$)

表1 玻璃陶瓷表面粗糙度

Table 1 Surface roughness of lithium disilicate glass-ceramic specimens

组别	表面粗糙度(nm)	
	$\bar{x} \pm s$	95%CI
对照组	14.4 \pm 3.7	8.5~20.4
喷砂组	3 133.1 \pm 56.0	3 044.0~3 222.2
氢氟酸组	336.4 \pm 12.8	316.1~356.7
P值	<0.001	

点,因此二硅酸锂玻璃陶瓷修复体远期成功率与粘接密切相关^[3-6]。与氧化锆等陶瓷类似,二硅酸锂玻璃陶瓷与树脂粘接的机制在于提高两者之间的机械固位力以及化学结合力^[3,10-11]。机械固位力主要是通过产生粗糙的粘接面从而使其与树脂间形成良好的微机械嵌合,而陶瓷块经椅旁CAD/CAM切削系统研磨、烧结后产生的粗糙度提供的微机械嵌合力

较弱,因此临床上通常采用氧化铝颗粒进行喷砂以获得粗糙表面^[5,7,10]。化学结合主要通过硅涂层和酸蚀等方式粗化二硅酸锂玻璃陶瓷表面,形成化学键产生化学结合^[5,7,10]。本课题组以往研究发现^[12],对不同烧结次数的玻璃陶瓷采用9.5%氢氟酸处理20 s后,SEM结果显示,未烧结的瓷片产生粗糙多孔的蜂窝状表面,而烧结1~4次后的瓷片,玻璃基质部分溶解,晶体结构暴露且相互锁结形成网状结构。同时研究结果显示,对二硅酸锂玻璃陶瓷采用氢氟酸与硅烷偶联剂联合处理可以获得良好的粘接性能,有利于玻璃陶瓷修复体的临床稳定。任何可以改变陶瓷表面结构的处理方式,都会引起其粘接性能的改变,因此本实验旨在研究不同表面处理方式对玻璃陶瓷表面粗糙度及微观结构的影响。

研究证实陶瓷表面粗糙度是影响粘接强度的重要参数,它不仅可以增加粘接面积,同时有利于

树脂水门汀的渗入形成微机械锁结^[13]。本实验采用抛光作为对照组,对比喷砂以及氢氟酸处理后二硅酸锂玻璃陶瓷表面微观形态以及粗糙度的变化。扫描电镜显示抛光瓷片表面整体光滑平坦,仅存在少量样本制备过程中产生的划痕缺陷,且呈现出最低的粗糙度,这与以往研究结果一致^[12]。

使用氢氟酸进行表面处理以获得粗糙表面的机制在于氢氟酸能够与二硅酸锂玻璃陶瓷中的玻璃相即SiO₂发生反应,生成可溶性氟硅酸盐,且暴露二硅酸锂晶体,流水冲洗后可见晶体相互锁结形成的网状结构^[12-17]。根据以往研究以及厂家推荐的表面处理方法,使用2.5%~10.0%的氢氟酸酸蚀20~60 s所产生的粗糙表面可获得较好的粘接效果^[18]。同时有学者认为,玻璃陶瓷的酸蚀效果与多种因素均相关,如氢氟酸的质量分数、酸蚀时间等^[19-21]。有研究发现^[20],使用5%氢氟酸处理20 s后,陶瓷表面的粗糙度与抛光处理者接近,不存在明显差别,而10%氢氟酸酸蚀20 s后的二硅酸锂玻璃陶瓷与5%相比,粗糙度显著增加。因此,本研究使用9.5%的氢氟酸对玻璃陶瓷表面进行20 s的酸蚀处理,SEM观察结果显示:氢氟酸与玻璃陶瓷接触后,玻璃基质部分溶解消失,暴露出晶体相互锁结形成的网状结构,显著增加陶瓷的表面粗糙度。

采用50 μm的氧化铝颗粒对玻璃陶瓷进行喷砂后,SEM观察结果显示陶瓷片表面基质被部分去除,晶体结构消失,表面可见深度不等的沟槽形成,且其粗糙度最高。另一方面,通过表面轮廓仪的检测发现,当前实验中喷砂后的瓷片表面可见程度不等的凹陷且分布不规则,形成较大的凹陷和凸起,瓷片表面部分基质及晶体被去除。以往研究已经证实,对二硅酸锂玻璃陶瓷采用氧化铝颗粒喷砂可以获得良好的粗化效果,显著提高粘接强度,且已经广泛应用于临床^[22]。但是,喷砂效果与多种因素有关,如喷砂时间、气压、方向以及工作距离等。尽管过量的氧化铝喷砂可能产生更好的粗化效果以及改善粘接效果,但是同时会引起陶瓷表面基质减少、表面微裂纹产生甚至构成明显缺陷^[21],导致陶瓷本身机械性能下降,从而可能导致潜在的不利影响,如影响陶瓷的机械性能、粘接性能以及修复体的适合性等。根据本文研究结果,酸蚀以及适当的喷砂处理均可以改善二硅酸锂玻璃陶瓷的表面粗糙度,有利于提高其临床粘接效果。

[参考文献]

[1] Addison O, Cao X, Sunnar P, et al. Machining variability

impacts on the strength of a 'chair-side' CAD-CAM ceramic[J]. Dent Mater, 2012, 28(8): 880-887

- [2] Li RW, Chow TW, Matinlinna JP. Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: State of the art [J]. J Prosthodont Res, 2014, 58(4): 208-216
- [3] Tian T, Tsoi JK, Matinlinna JP, et al. Aspects of bonding between resin luting cements and glass ceramic materials [J]. Dent Mater, 2014, 30(7): 147-162
- [4] Lee HY, Han GJ, Chang J, et al. Bonding of the silane containing multi-mode universal adhesive for lithium disilicate ceramics [J]. Restor Dent Endod, 2017, 42(2): 95-104
- [5] Romanini-Junior JC, Kumagai RY, Ortega LF, et al. Adhesive/silane application effects on bond strength durability to a lithium disilicate ceramic [J]. J Esthet Restor Dent, 2018, 30(4): 346-351
- [6] Wong ACH, Tian T, Tsoi JKH, et al. Aspects of adhesion tests on resin-glass ceramic bonding [J]. Dent Mater, 2017, 33(9): 1045-1055
- [7] Steinhäuser HC, Turssi CP, Franca FM, et al. Micro-shear bond strength and surface micromorphology of a feldspathic ceramic treated with different cleaning methods after hydrofluoric acid etching [J]. J Appl Oral Sci, 2014, 22(2): 85-90
- [8] Guarda GB, Correr AB, Goncalves 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
- [9] Ramakrishnaiah R, Alkheraif AA, Divakar DD, et al. The effect of hydrofluoric acid etching duration on the surface micromorphology, roughness, and wettability of dental ceramics [J]. Int J Mol Sci, 2016, 17(6): 1-17
- [10] Hooshmand T, Rostami G, Behroozbakhsh M, et al. Interfacial fracture toughness of different resin cements bonded to a lithium disilicate glass ceramic [J]. J Dent, 2012, 40(2): 139-145
- [11] 卢积岑, 钱梦珂, 陈莹, 等. 磷酸酯单体化学调节牙科氧化锆陶瓷的红外光谱分析和模拟 [J]. 南京医科大学学报(自然科学版), 2017, 37(6): 767-770
- [12] Meng H, Xie H, Yang L, et al. Effects of multiple firings on mechanical properties and resin bonding of lithium disilicate glass-ceramic [J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2018, 88: 362-369
- [13] Macros DSL, Flavia JSRL, Adriana PM, et al. Innoviate surface treatments for improved ceramic bonding: lithium disilicate glass ceramic [J]. Dent Mater, 2018, 33: e95-e100
- [14] Colares RC, Neri JR, Souza AM, et al. Effect of surface pretreatments on the microtensile bond strength of lithium

-disilicate ceramic repaired with composite resin[J]. *Braz Dent*, 2013, 24(4): 349-352

[15] Sundfeld D, Correr-Sobrinho L, Pini NI, et al. The effect of hydrofluoric acid concentration and heat on the bonding to lithium disilicate glass ceramic [J]. *Braz Dent J*, 2016, 27(6): 727-733

[16] Asiry MA, AISHarani I, Alageel SM, et al. Effect of two-step and one-step surface conditioning of glass ceramic on adhesion strength of orthodontic bracket and effect of thermo-cycling on adhesion strength [J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2018, 84: 22-27

[17] Prochnow C, Pereira GKR, Venturini AB, et al. How does hydrofluoric acid etching affect the cyclin load-to-failure of lithium disilicate restorations? [J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2018, 87: 306-311

[18] Della Bona A, Shen C, Anusavice KJ. Work of adhesion of resin on treated lithia disilicate-based ceramic [J]. *Dent Mater*, 2004, 20(4): 338-344

[19] EI-Damanhoury HM, Gaintantzopoulou MD. Self-etching ceramic primer versus hydrofluoric acid etching: Etching efficacy and bonding performance [J]. *J Prosth Res*, 2018, 62(1): 75-83

[20] Murillo-Gómez F, Palma-Dibb RG, De Goes MF. Effect of acid etching on tridimensional microstructure of etchable CAD/CAM materials [J]. *Dent Mater*, 2018, 34(6): 944-955

[21] 钱海蓝,任灵燕,聂蓉蓉,等. 氢氟酸质量分数对二硅酸锂玻璃陶瓷表面形貌及树脂粘接的影响[J]. *华西口腔医学杂志*, 2017, 6(35): 593-597

[22] Maruo Y, Nishigawa G, Irie M, et al. Does acid etching morphologically and chemically affect lithium disilicate glass ceramic surface? [J]. *J Appl Biomater Funct Mater*, 2017, 15(1): e93-e100

[收稿日期] 2018-10-06

(上接第 1023 页)

the BCLC staging classification [J]. *Semin Liver Dis*, 1999, 19(3): 329-338

[10] 中华医学会肝病学会, 中华医学会感染病学分会. 《丙型肝炎防治指南》2015 年更新版 [J]. *实用肝脏病杂志*, 2016, 19(4): 9-26

[11] 常中飞, 王茂强, 刘凤永, 等. 中期原发性肝癌患者术前血清 γ -谷氨酰转肽酶水平判断 TACE 治疗预后的意义 [J]. *中华医学杂志*, 2014, 94(9): 667-669

[12] Abelev GI. Production of embryonal serum alpha-globulin by hepatomas: review of experimental and clinical data [J]. *Cancer Res*, 1968, 28(7): 1344-1350

[13] Zhao L, Mou DC, Peng JR, et al. Diagnostic value of cancer-testis antigen mRNA in peripheral blood from hepatocellular carcinoma patients [J]. *World J Gastroenterol*, 2010, 16(32): 4072-4078

[14] Gupta S, Bent S, Kohlwes J. Test characteristics of alpha-fetoprotein for detecting hepatocellular carcinoma in patients with hepatitis C. A systematic review and critical analysis [J]. *Ann Intern Med*, 2003, 139(1): 46-50

[15] Nagaoki Y, Imamura M, Aikata H, et al. The risks of hepatocellular carcinoma development after HCV eradication are similar between patients treated with peg-interferon plus ribavirin and direct-acting antiviral therapy [J]. *PLoS One*, 2017, 12(8): e182710

[16] Liu Q, Yang Y, Tan X, et al. Plasmodium parasite as an effective hepatocellular carcinoma antigen glypican-3 delivery vector [J]. *Oncotarget*, 2017, 8(15): 24785-24796

[17] Dandachi D, Hassan M, Kaseb A, et al. Hepatitis C virus-associated hepatocellular carcinoma as a second primary malignancy: exposing an overlooked presentation of liver cancer [J]. *J Hepatocell Carcinoma*, 2018, 5: 81-86

[18] Romeo R, Petruzzello A, Pecheur EI, et al. Hepatitis delta virus and hepatocellular carcinoma: an update [J]. *Epidemiol Infect*, 2018, 146(13): 1612-1618

[19] 蔡心安, 阮福明, 郁金红, 等. 基于硅纳米球探针构建的超灵敏电致化学发光免疫传感器用于丙肝核心抗原检测与临床诊断 [J]. *南京医科大学学报(自然科学版)*, 2017, 37(10): 1257-1260

[收稿日期] 2018-10-09