

表面处理方法及黏结剂种类影响氧化锆的剪切强度****☆

邵龙泉¹, 胡琛¹, 孙挺¹, 刘晓芳², 温宁³, 邓斌³

Effects of surface treatments and cement types on the shear strength of zirconia

Shao Long-quan¹, Hu Chen¹, Sun Ting¹, Liu Xiao-fang², Wen Ning³, Deng Bin³

Abstract

BACKGROUND: Reasonable choice of surface treating method and cement can improve the bond performance effectively when using zirconia restorations in clinic.

OBJECTIVE: To evaluate the effects of different surface treatments and types of cements on the shear strength of Upcera zirconia.

METHODS: Seventy-two zirconia ceramic samples after sanding with 600# water sandpaper were divided into six groups. Three different surface treating methods were used respectively as follows: hand-polishing with 240# water sandpaper, sand blasting and silanization. Before and after the surface treatment, the samples were observed by scanning electron microscope. Two different luting cements (Panavia F and Fuji CEM) were selected. After 24 hours of pressurized bonded fixation, the shear strengths were measured by universal testing machine and analyzed with factorial variance analysis.

RESULTS AND CONCLUSION: The shear strength in the sand blasting group was significantly higher than other groups ($P < 0.05$). The shear strength of the Panavia F group was higher than that of the Fuji CEM group ($P < 0.05$). The surface morphology of samples treated with sand blasting was rougher compared with the other two. Findings of this study revealed that sand blasting can effectively enhance the shear strength of zirconia ceramic to both resin cement and glass ionomer cement; on the contrary, sand paper polishing and silanization cannot affect the shear strength. What is more, resin cement performs better in improving the bond performance of zirconia ceramic restorations.

Shao LQ, Hu C, Sun T, Liu XF, Wen N, Deng B. Effects of surface treatments and cement types on the shear strength of zirconia. Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu. 2012;16(8): 1435-1438. [http://www.crter.cn http://en.zglckf.com]

摘要

背景: 选择适当的表面处理方法, 选用适宜的黏结剂种类, 可以有效地提高临床氧化锆修复体的黏结效果。

目的: 研究氧化锆表面不同处理方法和黏结剂种类对 Upcera 氧化锆陶瓷之间剪切强度的影响。

方法: 将 72 个试件采用 600# 砂纸打磨抛光分为 6 组, 分别选择 240# 砂纸打磨粗化、喷砂、硅烷化 3 种表面处理方法, 电镜观察处理前后的表面形貌。黏结剂选择 Panavia F 树脂水门汀和 Fuji CEM 树脂加强型玻璃离子水门汀, 加压黏结固定 24 h 后, 万能实验机测定剪切强度数值, 进行析因方差分析。

结果与结论: 喷砂组剪切强度高于 240# 砂纸打磨组和硅烷化组 ($P < 0.05$)。树脂水门汀的剪切强度显著高于树脂加强型玻璃离子水门汀 ($P < 0.05$)。喷砂后试件表面形貌最为粗糙, 240# 砂纸打磨和硅烷化对表面形貌的改变较小。提示喷砂是提高树脂水门汀和树脂加强型玻璃离子水门汀与氧化锆陶瓷剪切强度的有效方法, 而砂纸打磨和硅烷化并不能显著提高剪切强度。对于临床黏结条件差的修复体, 树脂水门汀可提供更高的黏结强度。

关键词: 氧化锆; 表面处理; 黏结剂; 剪切强度; 口腔生物材料

doi:10.3969/j.issn.1673-8225.2012.08.023

邵龙泉, 胡琛, 孙挺, 刘晓芳, 温宁, 邓斌. 表面处理方法及黏结剂种类影响氧化锆的剪切强度[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(8):1435-1438. [http://www.crter.org http://cn.zglckf.com]

0 引言

相对于氧化铝, 氧化锆的强度更高^[1]。因而近年来, 氧化锆被广泛用于制作全瓷单冠和桥修复体的基底冠。基底冠表面可采用传统方法进行手工饰瓷, 然后烧结完成。可铸造玻璃陶瓷要求应用树脂水门汀完成牙本质表面的黏结。相比之下, 氧化锆还可以应用传统的水门汀黏结剂将饰瓷后修复体粘固在预备好的基牙及基台上, 黏结操作简便, 易于掌握^[2]。但是不同种类的黏结剂对于经过特定表面处理的氧化锆黏结效果的影响尚有待深入研究。

常见的氧化锆表面处理方式包括氧化铝喷砂、砂纸打磨、CAD/CAM车针切削、金刚砂磨具研磨、抛光、硅烷化处理、酸蚀、二氧化硅涂层技术、溶胶-凝胶技术或以上方式的联合应用^[3-5]。这些表面处理方式是否会对氧化锆与牙本质之间的剪切强度造成影响, 目前也存在着较大的争议^[6-8]。因此, 本实验拟选出3种氧化锆陶瓷的表面处理方法及两种黏结水门汀, 对 Upcera 氧化锆的剪切强度进行对比测定。

1 材料和方法

设计: 观察学实验。

¹Department of Stomatology, Nanfang Hospital, Southern Medical University, Guangzhou 510515, Guangdong Province, China; ²Guangdong Provincial Stomatological Hospital, Guangzhou 510280, Guangdong Province, China; ³Department of Stomatology, General Hospital of Chinese PLA, Beijing 100853, China

Shao Long-quan[☆], Doctor, Professor, Chief physician, Department of Stomatology, Nanfang Hospital, Southern Medical University, Guangzhou 510515, Guangdong Province, China shaolongquan@yahoo.com.cn

Supported by: National Natural Science Foundation of China, No. 50872152*; Natural Science Foundation of Guangdong Province, No. 9151051501000072*; Science and Technology Project of Baiyun District of Guangzhou City, No. 2010-KZ-20*; Presidential Foundation of Nanfang Hospital, Southern Medical University, No. 2009B016*

Received: 2011-09-17
Accepted: 2011-11-03

¹ 南方医科大学南方医院口腔科, 广东省广州市 510515; ² 广东省口腔医院, 广东省广州市 510280; ³ 解放军总医院口腔科, 北京市 100853

邵龙泉☆, 男, 1971 年生, 辽宁省沈阳市人, 汉族, 2003 年解放军第四军医大学毕业, 博士, 教授, 主任医师, 主要从事口腔全瓷与硅橡胶修复材料的研究。
shaolongquan@yahoo.com.cn

中图分类号: R318
文献标识码: B
文章编号: 1673-8225 (2012)08-01435-04

收稿日期: 2011-09-17
修回日期: 2011-11-03 (20110917001W · L)

时间及地点: 2010-11/2011-06 在南方医科大学南方医院中心实验室完成。

材料:

材料及仪器	来源
Upcera 氧化锆预成坯体材料	深圳爱尔创有限公司
Cercon brain 主机+heat 瓷化炉	登士柏公司, 美国
Panavia F、硅烷偶联剂 Clearfil Ceramic Primer (主要成分: 无水乙醇、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、10-甲基丙烯酸酞氧癸基磷酸酯)	可乐丽公司, 日本
Fuji CEM 树脂加强型玻璃离子黏结剂	GC 公司, 日本
Bose Electro Force3510 高精度生物材料力学试验机	Bose 公司, 美国
JSM-6360LV 型扫描电镜	Jeol 公司, 日本
双鲨牌氧化铝砂纸	湖北中研磨具科技有限公司

实验方法:

氧化锆试件制备: 将 Upcera 氧化锆陶瓷坯体切削并烧结成直径 5 mm, 高度 3 mm 的盘状陶瓷试件 36 片, 直径 10 mm, 高度 3 mm 的盘状陶瓷试件 36 片, 误差控制为 ± 0.01 mm, 正反面用 600# 砂纸打磨抛光, 扫描电镜观察后备用。坯体烧结条件: 1 350 °C 烧结 6 h。

试件分组设计: 将大小直径的氧化锆试件完全随机分组为 6 组, 每组 6 个, 对各组试件进行不同表面处理。第 1 组: 240# 砂纸打磨陶瓷表面+Panavia F; 第 2 组: 110 μ m Al_2O_3 喷砂 10 s (距离 10 mm, 空气压力为 0.4 MPa)+Panavia F; 第 3 组: 按照使用说明书对需要进行硅烷化处理的陶瓷表面进行硅烷化处理+Panavia F; 第 4 组: 砂纸打磨(条件同第 1 组)+Fuji CEM; 第 5 组: 喷砂(条件同 2 组)+Fuji CEM; 第 6 组: 硅烷化处理(条件同第 3 组)+Fuji CEM。对 6 组氧化锆试件进行正反面的表面处理后, 超声清洗 10 min, 压缩空气吹干, 扫描电镜观察表面处理后试件非黏结面的表面结构。严格按照 2 种黏结剂的使用说明书要求分别将相同表面处理的试件黏结, 每个试件的黏结均用 2 kg 重物将小瓷片轻压就位, 小毛刷去除溢出的黏结剂, 室温静置 30 min, 以充分固化, 24 h 后测试其剪切强度。

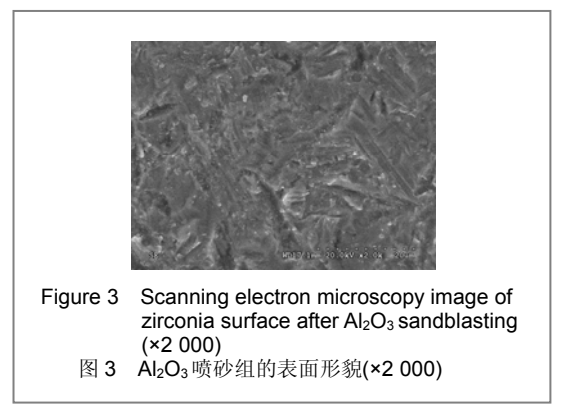
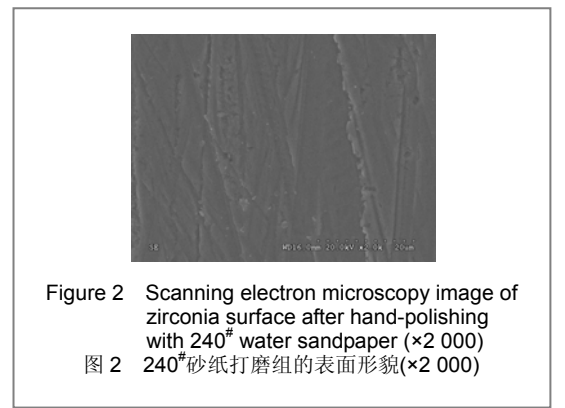
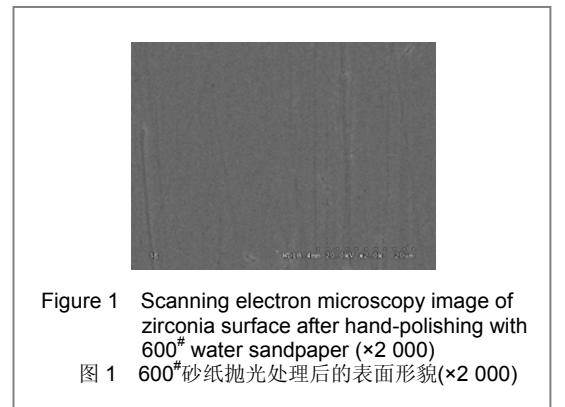
剪切强度测定与计算: 用夹具将陶瓷试件固定在实验机上。加载头平面与黏结平面保持平行, 步进加载速度 1.0 mm/min, 记录破坏时的最大载荷力 F(N) 和瓷结合面积 S(mm²)。根据压强公式: $P=F/S$ 计算剪切强度(MPa)。

主要观察指标: ①扫描电镜观察试样处理前后的表面形貌。②黏结试件的剪切强度。

统计学分析: 采用 SPSS 13.0 软件对剪切强度数值进行析因方差分析, 检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 试件处理前后 Upcera 氧化锆陶瓷的表面 SEM 见图 1~4。由图 1 可以看出, 600# 砂纸打磨抛光后, 试件表面最为光滑; 图 2 中, 240# 砂纸打磨试件表面后, 产生较多划痕; 图 3 喷砂后对试件表面的微观形貌改变最大, 粗糙度明显增加; 图 4 硅烷化后表面形貌与图 1 相近, 但硅烷化偶联剂的流布使试件表面形貌相对模糊。



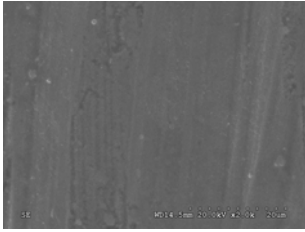


Figure 4 Scanning electron microscopy image of zirconia surface after silanization treatment ($\times 2\ 000$)
图4 硅烷化处理组的表面形貌($\times 2\ 000$)

2.2 各组试件剪切强度的方差分析 2 \times 3型析因实验设计方案及6组试件剪切强度数值见表1。

表1 2 \times 3型析因实验设计方案
Table 1 2 \times 3 factorial experiment design ($\bar{x}\pm s, n=6, \text{MPa}$)

Group	Sort of cements	Surface treatment	Shear strength
1	Panavia F	240 [#] sand paper	25.00 \pm 3.41
2	Panavia F	Sand blasting	33.68 \pm 2.77
3	Panavia F	Silanization	24.69 \pm 2.31
4	Fujicem	240 [#] sand paper	18.01 \pm 1.96
5	Fujicem	Sand blasting	21.32 \pm 2.18
6	Fujicem	Silanization	18.02 \pm 2.01

不同黏结剂种类和不同表面处理的析因方差分析见表2。

表2 六组试件剪切强度的析因方差分析
Table 2 Factorial experiment of shear strength of samples in six groups

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean square	F	P
Sort of cement	676.867	1	676.867	108.999	0.000
Surface treatment	294.810	2	147.405	23.737	0.000
Sort of cement * Surface treatment	61.355	2	30.678	4.940	0.014
Error	186.296	30	6.210		
Corrected total	1 219.329	35			

表面处理因素的SNK多重比较结果见表3。

表3 表面处理因素的SNK多重比较结果
Table 3 SNK multiple comparisons of different surface treatments ($n=12$)

Surface treatment	Subset	
	1	2
Silanization group	21.356 67	
600 [#] sand paper treated group	21.505 000	
Sand blasting group		27.500 000
P	0.885	1.000

经析因方差分析得出结论: 不同种类黏结剂之间有差异显著性意义($P < 0.05$), Panavia F组剪切强度显著高于Fuji CEM组; 不同表面处理组间有差异显著性意义($P < 0.05$), 表面喷砂处理组剪切强度显著高于其他两

组, 而240[#]砂纸打磨组和硅烷化处理组的组间差异无显著性意义; 同时, 黏结剂种类与不同表面处理方法间有交互作用($P < 0.05$), 经过表面喷砂处理并采用Panavia F黏结时, 得到的剪切强度最大。

3 讨论

近年来, 氧化锆被证明是一种成功的牙科修复体基底冠材料, 目前全锆牙也正在逐渐进入临床推广阶段^[9-12]。如何提高全瓷修复体与黏结剂的剪切强度无疑是修复成功的关键因素之一^[13-15]。但由于口腔生理环境的复杂性, 实验室完全模拟并进行黏结性能测试是非常困难的, 因此, 实验采用体外实验得到的剪切强度来加以评价。剪切强度依赖于与陶瓷表面的机械嵌合及化学结合作用, 任何可以改变其表面形状的处理方式就有可能对剪切强度造成影响^[16-17]。临床常用的陶瓷表面处理中, 氢氟酸处理、硅烷偶联剂的硅烷化处理、酸蚀、二氧化硅涂层技术、溶胶-凝胶技术属于化学结合作用, 而氧化铝喷砂、砂纸打磨、CAD/CAM车针切削、金刚砂磨具研磨、抛光等均属于机械嵌合作用^[5,18]。在玻璃含量较高的全瓷黏结中用到的氢氟酸能选择性地与基质中的硅相发生反应而产生四面体的氟硅酸盐, 从而粗化陶瓷表面, 提高黏结强度。但HF并不能与钇稳定氧化锆发生反应^[19], 因此, 本实验未将氢氟酸酸蚀作为有效的表面处理方式加以选择。

试件表面处理过程中, 研磨工具旋转的方向、锐度, 以及金刚石工具中有效颗粒的数量, 都对材料的表面特性起到关键的作用^[20]。由图1可以看出, 600[#]砂纸打磨抛光后, 试件表面最为光滑; 图2中, 240[#]砂纸打磨试件表面后, 产生较多划痕; 图3喷砂后对试件表面的微观形貌改变最大, 粗糙度明显增加; 图4硅烷化后表面形貌与图1相近, 但硅烷化偶联剂的流布使试件表面形貌更为模糊。可以看出氧化锆切削后进行的600[#]抛光可降低表面缺陷的程度和数量, 对于依赖机械嵌合黏结的氧化锆来说, 表面细化降低了剪切强度, 而喷砂却显著粗化了试件的表面形貌。结合表1~3结果所示, 表面处理方式是试件剪切强度的重要相关因素, 喷砂是一种有效的表面处理方法, 显著提高了黏结性能($P < 0.05$), 而240[#]砂纸打磨和硅烷化均不能有效粗化表面, 因此对最终剪切强度无显著影响, 两者之间差异也无显著性意义($P > 0.05$)。

在黏结硅酸盐类陶瓷之前进行硅烷化处理是一种常规的和必须的步骤^[21], 硅烷偶联剂可对改善含有玻璃相的陶瓷表面与树脂水门汀的湿润性, 并形成稳定的Si-O-Si化学结合键。由于氧化锆表面致密, 且不含硅的独特性质, 不能通过硅烷偶联剂与树脂水门汀形成稳固的化学结合, 这使其与玻璃渗透氧化铝或热压铸玻璃陶

瓷修复体有着不同的黏结特性^[22]。刘振海等^[7]研究认为: 硅烷偶联剂可改善树脂黏结剂对瓷表面的润湿性, 有利于树脂水门汀渗入瓷表面的微观孔隙中, 从而增大树脂黏结剂与瓷的有效黏结面积, 提高ZrO₂与树脂水门汀之间的剪切强度。但是本研究发现硅烷化不能粗化试件的表面, 最终测得的剪切强度数值无显著改善, 提示, 即使存在这种润湿性改善作用, 其效果也是不能肯定的。据此, 对于采用树脂水门汀或树脂加强型玻璃离子水门汀黏结来说, 硅烷化均非是提高氧化锆修复体黏结性能的有效表面处理方法。

玻璃离子水门汀与氧化锆的黏结性能较差, 临床上常用来粘固氧化锆的黏结剂主要包括树脂水门汀和树脂增强型玻璃离子水门汀^[23]。其中包括含有 4-META 的 Super-Bond C&B 和含有功能性的磷酸酯粘接单体 10-甲基丙烯酸氧癸基磷酸酯(MDP)的 Panavia F, 以及 Fuji CEM 等。Panavia F 为自酸蚀、双重固化复合树脂型双糊状树脂水门汀, MDP 可以溶解切削微粒子层, 通过自身扩散渗透到陶瓷, 使陶瓷表面产生树脂浸润层并与粘接剂结合成一体, 提高陶瓷的粘接强度。同时 MDP 分子与陶瓷表面氧化物发生化学作用, 所以张金明等^[24-25]研究认为 Panavia F 与氧化锆有较好的黏结强度。Fuji CEM 中虽然添加了一定比例的树脂填料, 但主要成分为玻璃离子。实验结果也证实, 与 Fuji CEM 相比, Panavia F 组获得更高的剪切强度($P < 0.05$)。对于临床黏结条件较差的氧化锆修复体, 选用树脂水门汀可以获得比树脂增强型玻璃离子水门汀更好的黏结效果。

表 2 显示, 黏结剂种类与不同表面处理方法间有交互作用($P < 0.05$), 经过表面喷砂处理并采用 Panavia F 黏结时, 得到的剪切强度最大。这与米方林等^[8]的研究结果相近, 他认为单独使用喷砂处理可增强含有磷酸单体的树脂黏结剂对氧化锆陶瓷的剪切强度。此外, 牙齿在行使功能的时候常受到 0.9~17.6 MPa 的机械应力, 通常认为超过 17 MPa 的剪切强度就能够达到理想的临床黏结效果。因此, 本试验中 3 种表面处理和 2 种黏结剂的剪切强度在理论上均能满足临床需要, 但喷砂后再使用含有磷酸单体的 Panavia F 水门汀将会获得更高的黏结强度。

4 参考文献

[1] Ozkurt Z, Kazazoğlu E. Clinical success of zirconia in dental applications. *J Prosthodont*. 2010;19(1):64-68.
 [2] Witkowski S. High-tech bioceramics-history and present state. *QJDT*. 2008;6(1):8-18.
 [3] Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, et al. Zirconia in dentistry: part 2. Evidence-based clinical breakthrough. *Eur J Esthet Dent*. 2009;4(4):348-380.
 [4] Sipahi C, Toksoy F, Ayyıldız S, et al. Effect of physical and physicochemical surface treatment methods on the tensile strength of CAD/CAM-fabricated zirconia posts and cores luted to root canals. *Int J Periodontics Restorative Dent*. 2011;31(5):e64-70.
 [5] Casucci A, Monticelli F, Goracci C, et al. Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic-resin cement microtensile bond strength. *Dent Mater*. 2011;27(10):1024-1030.

[6] Gao WM, Liu ZH, Zhang ZT, et al. *Beijing Yixue*. 2007;15(5):245-247.
 高卫民, 刘振海, 张振庭, 等. 喷砂对不同黏结剂与氧化锆剪切强度的影响[J]. *北京医学*, 2007, 15(5):245-247.
 [7] Liu ZH, Zhang ZT, Gao WM, et al. *Kouqiang Hemian Xiufuxue Zazhi*. 2007;8(4):284-296.
 刘振海, 张振庭, 高卫民, 等. 表面处理对黏结剂与氧化锆剪切强度的影响[J]. *口腔颌面修复学杂志*, 2007, 8(4):284-296.
 [8] Mi FL, Chen XD, Zhou YL, et al. *Kouqiang Hemian Xiufuxue Zazhi*. 2007;8(4):254-255.
 米方林, 陈小冬, 周燕玲, 等. 瓷表面不同处理方法及黏结剂对全瓷剪切强度的影响[J]. *口腔颌面修复学杂志*, 2007, 8(4):254-255.
 [9] Shao LQ, Deng B, Yi YF, et al. Binding Performance of a zirconia framework material and veneering porcelain. *Advanced Materials Research*. 2011;177:186-189.
 [10] Liu Q, Shao LQ, Sun T, et al. *Kouqiang Hemian Xiufuxue Zazhi*. 2010;11(6):321-323.
 刘琦, 邵龙泉, 孙挺, 等. 稀土元素氧化物着色后3Y-TZP密度和挠曲强度的变化[J]. *口腔颌面修复学杂志*, 2010, 11(6):321-323.
 [11] Shao LQ, Wen N, Zhang WW, et al. Influence of background color on the chromatic value of four all-ceramic system core Materials. *Advanced Materials Research*. 2010;105-106:546-548.
 [12] Liu Q, Shao LQ, Wen N, et al. Surface microhardness and flexural strength of colored zirconia. *Advanced Materials Research*. 2010;105-106:49-50.
 [13] Lindgren J, Smeds J, Sjogren G. Effect of surface treatments and aging in water on bond strength to zirconia. *Oper Dent*. 2008;33(6):675-681.
 [14] Guess PC, Kulis A, Witkowski S, et al. Shear bond strengths between different zirconia cores and veneering ceramics and their susceptibility to thermocycling. *Dent Mater*. 2008;24(11):1556-1557.
 [15] Blatz MB, Chiche G, Holst S, et al. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. *Quintessence Int*. 2007;38(9):745-753.
 [16] Zhao PF. *Zhongguo Xiandai Yisheng*. 2008;46(27):70-71.
 赵鹏飞. 不同表面处理方法对不同全瓷与树脂剪切强度的影响[J]. *中国现代医生*, 2008, 46(27):70-71.
 [17] Aboushelib MN. Evaluation of zirconia/resin bond strength and interface quality using a new technique. *J Adhes Dent*. 2011;13(3):255-260.
 [18] Chen L, Suh BI, Kim J, et al. Evaluation of silica-coating techniques for zirconia bonding. *Am J Dent*. 2011;24(2):79-84.
 [19] Yin JY, Bao Y, Ai HJ, et al. *Kouqiang Yixue Yanjiu*. 2009;25(5):629-631.
 殷家悦, 包扬, 艾红军, 等. 不同表面处理方式对氧化锆基全瓷崩瓷树脂修补剪切强度的影响[J]. *口腔医学研究*, 2009, 25(5):629-631.
 [20] Casucci A, Osorio E, Osorio R, et al. Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks. *J Dent*. 2009;37(11):891-897.
 [21] de Oyagüe RC, Monticelli F, Toledano M, et al. Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely-sintered zirconium-oxide ceramic. *Dent Mater*. 2009;25(2):172-179.
 [22] Qin YY, Zheng H, Han DW. *Tongji Daxue Xuebao*. 2009;30(2):48-51.
 秦媛媛, 郑虎, 韩栋伟. 4种黏结材料在氧化锆陶瓷与牙本质间的黏结剪切强度比较[J]. *同济大学学报: 医学版*, 2009, 30(2):48-51.
 [23] Attia A. Bond strength of three luting agents to zirconia ceramic-influence of surface treatment and thermocycling. *J Appl Oral Sci*. 2011;19(4):388-395.
 [24] Zhang JM, Chen LM, Gao P. *Xiandai Kouqiang Yixue Zazhi*. 2011;25(1):41-44.
 张金明, 陈利民, 高平. 氧化锆陶瓷与三种树脂粘接剂粘接剪切强度比较[J]. *现代口腔医学杂志*, 2011, 25(1):41-44.
 [25] HOØshmand T, van Noort R, Keshvad A. Bond durability of the resin-bonded and silane treated ceramic surface. *Dent Mater*. 2002;18(2):179-188.

来自本文课题的更多信息一

基金声明: 国家自然科学基金项目(50872152); 广东省自然科学基金项目(9151051501000072); 广州市白云区科技计划项目(2010-KZ-20); 南方医科大学南方医院院长基金(2009B016)。

作者贡献: 第一作者负责实验设计、质量监控和论文写作、修改, 第二作者完成大部分实验工作, 其他作者均参与了其余部分的实验或协助实施。

利益冲突: 课题未涉及任何厂家及相关雇主或其他经济组织直接或间接的经济或利益的赞助。