

doi: 10.13241/j.cnki.pmb.2015.08.006

# 不同方法处理的纯氧化铝瓷贴面粘接强度的研究

程 雪 张 聪 杜永涛 王晓影 冯剑桥<sup>△</sup>

(哈尔滨医科大学附属口腔医院 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要 目的:**观察喷砂、酸蚀、二氧化硅水溶胶热处理等表面处理方法对纯氧化铝陶瓷贴面与树脂之间粘接强度的影响。**方法:**选择高纯  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结的纯氧化铝陶瓷贴面样本 30 个,将其随机分为 A、B、C 三组,每组 10 个。分别应用不同的表面处理方法与同一种树脂进行粘结,A 组采用单纯喷砂,B 组采用喷砂+二氧化硅表面处理+HF,C 组采用喷砂+二氧化硅表面处理+硅烷偶联剂,检测和比较各组的粘接强度。**结果:**C 组的粘接强度最大,为  $23.84 \pm 0.74$ ,明显高于 A 组和 B 组( $P < 0.05$ ),而 A 组和 B 组的粘接强度比较差异无统计学意义( $P > 0.05$ )。**结论:**单纯喷砂或二氧化硅水溶胶热处理与 HF 的联合使用对纯氧化铝陶瓷贴面与树脂之间的粘接强度无明显改善,而采用喷砂以及二氧化硅水溶胶热处理与硅烷偶联剂的联合应用可取得纯氧化铝陶瓷贴面与树脂间的最大粘接效果。

**关键词:**纯氧化铝陶瓷贴面;喷砂;酸蚀;二氧化硅;粘接强度

中图分类号:R783;R318.08 文献标识码:A 文章编号:1673-6273(2015)08-1421-03

## Research on the Shear Bond of Pure Alumina Porcelain Veneers Treated by Different Methods

CHENG Xue, ZHANG Cong, DU Yong-tao, WANG Xiao-ying, FENG Jian-qiao<sup>△</sup>

(The Affiliated Stomatology Hospital of Harbin Medical University, Harbin, Heilongjiang, 150000, China)

**ABSTRACT Objective:** To observe the effect of surface treatment methods such as sandblasting, etching, silica sol water and heat treatment between the surface and resin paste on the bond strength of pure alumina ceramics. **Methods:** 30 cases of high-purity  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered pure alumina ceramic veneer samples were randomly divided into group A, B, C, 10 cases in each group. Different surface treatments were applied with the same kind of approach resin bonded, group A was treated by pure sand blasting, group B was treated by silica surface treatment plus HF, group C was treated by sandblasting plus silica surface treatment using a silane coupling + a crosslinking agent, the adhesion strength was detected and compared between different groups. **Results:** The bonding strength of group C was  $23.84 \pm 0.74$ , which was the strongest and significantly higher than those of group A and group B ( $P < 0.05$ ), and no significant difference was observed in the bonding strength between group A and group B ( $P > 0.05$ ). **Conclusion:** Sand blast alone or silica sol heat water plus HF had no significant improvement in the bonding strength between pure alumina ceramic veneers and resin, but sand blast and silica sol heat water plus silane coupling agent could achieve the maximum bonding effect between pure alumina ceramic veneers and resin.

**Key words:** Pure alumina ceramic veneers; Sand blasting; Acid etching; Silicon dioxide; Bonding strength

**Chinese Library Classification(CLC):** R783; R318.08 **Document code:** A

**Article ID:** 1673-6273(2015)08-1421-03

### 前言

80 年代初期,前牙树脂贴面因其良好的临床表现、对牙龈健康无不良影响、病人较高的满意度等优势被作为一种常用的保守治疗,较好的恢复了前牙的美学形态。然而,由于复合树脂易变色,磨损和边缘破裂,其长期审美效果受到影响。在寻求更加美观和耐用的最终修复体的过程中,铸瓷贴面以卓越的美感、良好的耐磨性抗压性及生物相容性等优异性能,得到了广大临床医生及患者的认同<sup>[1]</sup>。目前,铸瓷贴面以氧化铝为主,只有一家公司技术成熟,市场占有率较高,但存在临床牙体预备难度较高,椅旁工作时长,技术室制作复杂等问题,并时有脱

落、折裂等问题发生。而纯氧化铝陶瓷具有透明度高、密度大、强度高、耐磨性好等特点,现已被广泛应用于多个领域,作为新型口腔材料在国外已被首先应用于正畸托槽中,其生物相容性已被证实<sup>[2]</sup>。本研究拟通过观察纯氧化铝的粘接强度,试图开发新型贴面材料,就其粘结方法进行实验如下。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料和仪器

纯氧化铝陶瓷薄片( $T=0.8\text{ mm}$ ,  $D=1.0\text{ mm}$ ),30 % $\text{SiO}_2$  水溶胶,硅烷偶联剂(美国 PULPDENT 硅烷偶联剂),粘结剂(3M ESPE Easy One 粘接剂),树脂(3M 唯美树脂),LED 光固化机(SKI-801),万能测试仪(Bose Electro Force 3510 高精度生物材料力学试验机)。

#### 1.2 试件的制备

<sup>△</sup> 通讯作者:冯剑桥(1965-),男,教授,主任医师,硕士生导师,  
E-mail: cambrifeng@hotmail.com

(收稿日期:2014-06-23 接受日期:2014-07-15)

氧化铝陶瓷薄片(30个),采用传统陶瓷烧结工艺制备,高纯 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (99.95%)和 $\text{MgO}$ (99.95%)、 $\text{La}_2\text{O}_3$ (99.95%)按所需化学组分配制,原料在 $1700\text{ }^\circ\text{C}\sim 1750\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气氛围下进行烧结 $1\sim 15\text{ h}$ <sup>[3]</sup>,烧结好的样品进行切割,粗磨,细磨,镜面抛光<sup>[18]</sup>后厚度为 $0.8\text{ mm}$ ,直径为 $1.0\text{ mm}$ 。

### 1.3 分组与表面处理

将30个氧化铝陶瓷薄片随机分为A、B、C三组,每组十个。

表1 各组的表面处理方法

Table 1 Surface treatment methods of different groups

| Groups                                | A             | B                                              | C                                                              |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Different surface conditioning method | Sand-blasting | Sandblasting+silica coating +application of HF | Sandblasting+silica coating +application of silane couple agen |

**1.3.1 确定粘接面** 使A、B、C三组的粘接面在 $0.2\text{ MPa}$ 压强下,距离粘接面 $10\text{ mm}$ 处以直径 $110\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化铝喷砂 $20\text{ s}$ 后用 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融状态下 $\text{KOH}$ 进行腐蚀 $15\text{ min}$ 立即清水冲洗 $5\text{ min}\rightarrow 0.5\text{ }\%$   $\text{HCl}$ 浸泡 $15\text{ min}\rightarrow$ 水冲洗 $\rightarrow 99.9\text{ }\%$ 乙醇中超声清洗 $30\text{ min}$ <sup>[4]</sup>。

**1.3.2 B、C两组二氧化硅水溶胶热处理** 将氧化铝薄片粘接面涂布 $30\%$ 的二氧化硅水溶胶<sup>[4]</sup>,放置于 $60\%$ 湿度的密闭环境中,室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,待 $24\text{ h}$ 涂层凝胶化后取出,按 $20\text{ }^\circ\text{C}\sim 210\text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率 $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) $\rightarrow$ 保温 $30\text{ min}\rightarrow 700\text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) $\rightarrow$ 保温 $30\text{ min}\rightarrow$ 缓慢冷却至室温的程序进行热处理<sup>[9]</sup>。

**1.3.3 在B组的粘接面均匀涂布一层氢氟酸**  $60\text{ s}$ 后用热压缩空气吹干,涂布一层树脂粘结剂,并用无油气枪吹匀。在C组的粘接面均匀涂布一层硅烷偶联剂,操作同上。三组均与同一种树脂进行粘结,分层放置复合树脂,堆塑时从侧铺向另一侧以防止产生气泡,每层不超过 $1\text{ mm}$ ,逐层光照固化 $40\text{ s}$ 。重复操作数次,最终可获得陶瓷/复合树脂粘结体<sup>[7]</sup>。

### 1.4 剪切粘结强度的测定

将三组试件分别固定于万能实验仪,调节加载头,使剪切力方向与粘接面平行,以 $0.5\text{ mm/min}$ 的加载速度加载至树脂脱落<sup>[8]</sup>并记录最大加载负荷 $F$ ,根据公式 $T=F/S$ 。其中 $T$ 为剪切粘结强度( $\text{MPa}$ ), $F$ 为最大荷载剪切力( $\text{N}$ ), $S$ 为粘接面积。

### 1.5 统计学方法

实验结果以 $\bar{x}\pm s$ 表示,应用SPSS13.0统计学软件分别对三组结果进行单因素方差分析和 $q$ 检验,以 $P<0.05$ 为差异具有统计学意义<sup>[9]</sup>。

## 2 结果

三种表面处理方法组的粘接强度见图1,C组(喷砂+二氧化硅表面处理+硅烷偶联剂的应用)的粘接强度最大,为 $23.84\pm 0.74$ ,明显高于A组(喷砂)和B组(喷砂+二氧化硅表面处理+HF的应用)( $P<0.05$ ),而A组(喷砂)和B组(喷砂+二氧化硅表面处理+HF的应用)的粘接强度比较差异无统计学意义( $P>0.05$ )。

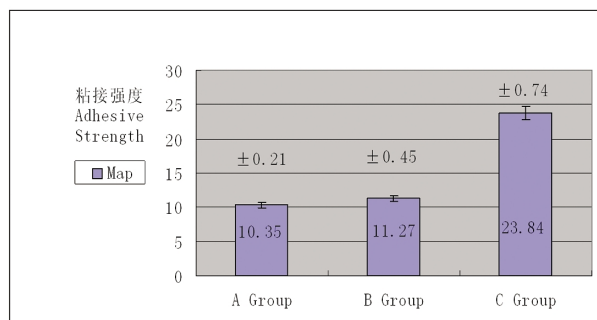


图1 不同表面处理方法的纯氧化铝陶瓷薄片贴面粘接强度

Fig.1 The bonding strength of pure alumina ceramic testing-pieces treated by different surface preparation methods

## 3 讨论

随着人们对美观要求的不断提高,全瓷修复体的应用得到不断扩展,如何提高全瓷修复体与粘结剂的粘接强度因而成为修复体成功的关键因素之一。修复体的粘结工艺是完成修复治疗的最后一步,其粘结成功主要取决于修复体与树脂间的粘结质量和耐久性。因此,加强二者粘接界面的结合能力是增强粘接性能的关键<sup>[10]</sup>。有研究表明<sup>[11]</sup>,瓷表面处理是决定陶瓷与树脂粘结强度的首要因素,不同的表面处理方法均会对纯氧化铝陶瓷与树脂粘接强度产生影响<sup>[12]</sup>,这要求全瓷修复体表面粗糙且清洁,有足够的表面活性,一般通过提高机械锁结和加强化学反应可改善二者粘结强度<sup>[13]</sup>。常规的陶瓷表面处理方法包括酸蚀、机械打磨、氧化铝喷砂、金刚砂表面切削以及几种方法的联合应用<sup>[7]</sup>。

陶瓷修复体与树脂之间的剪切强度主要取决于陶瓷的表面性状,任何改变陶瓷表面形状的方法都会改变二者之间的剪切强度。本实验样本采用纯氧化铝陶瓷材料系在 $1700\text{ }^\circ\text{C}\sim 1750\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气氛围下进行烧结的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (99.95%),纯氧化铝陶瓷为晶体单向排列,密度致密,化学性质非常稳定,不溶于水,不受酸碱腐蚀且无玻璃相<sup>[4]</sup>,氧化铝陶瓷的特殊成分使该类陶瓷粘结时一些传统的表面处理方式无法应用。单纯依靠喷砂不足以获得足够的粘结强度<sup>[14]</sup>,而 $\text{Si-OH}$ 基的缺乏又使得硅烷偶联剂的化学偶联作用难以发挥。因此,采用 $\text{KOH}$ 腐蚀<sup>[15]</sup>以及喷砂<sup>[16]</sup>双重处理,增加陶瓷表面粗糙度,增大粘接面积,以利提高粘接强度。

常规 $\text{HF}$ 酸蚀多用于硅酸盐陶瓷粘接面的处理,与陶瓷发生化学反应,生成 $\text{SiF}_6$ 的化学物质,这种物质在清洗后可使陶瓷表面形成微孔从而增大陶瓷与树脂的粘接面积<sup>[17]</sup>。由于该贴面不具有玻璃相, $\text{HF}$ 酸蚀不能获得类似于硅酸盐陶瓷的微观粗化表面,因而不能与树脂形成机械锁结结构,过度酸蚀还可能造成降低陶瓷强度。在黏结硅酸盐陶瓷之前进行硅烷化热处理再应用硅烷偶联剂是一种常规的和必须的步骤<sup>[18]</sup>。硅烷偶联剂可对改善含有玻璃相的陶瓷表面与树脂之间的湿润性,并形成稳定的 $\text{Si-O-Si}$ 化学结合键<sup>[19]</sup>。由于纯氧化铝表面缺少 $\text{Si-OH}$ 基团,无法与硅烷偶联剂发生化学反应,因此需要经过表面改性处理以增加氧化硅的含量,增强与硅烷偶联剂的化学反应。由于本产品与玻璃渗透陶瓷有相似成分,故采用相同热处理方法进行探索。有研究表明采用 $30\text{ }\%$ 二氧化硅水溶胶热处理可

使 SiO<sub>2</sub> 以烧结方式最有效的进入粘结面, 陶瓷表面的二氧化硅热处理不仅能促进纯氧化铝和复合树脂之间更好的进行附着, 还可以消除水, 醇, 反应的副产物, 帮助完成二氧化硅的缩合反应促进硅氧烷的形成<sup>[20]</sup>。醇或乙酸的蒸发可以增加可用于硅烷的溶液与陶瓷的反应。再通过硅烷偶联剂的使用与树脂进行粘结。

本组研究结果显示喷砂 + 二氧化硅表面处理 + 硅烷偶联剂处理的纯氧化铝陶瓷薄片贴面粘接强度最大, 明显高于单纯喷砂和喷砂 + 二氧化硅表面处理 + HF 处理, 提示纯氧化铝贴面因其性质的特殊性, 采用喷砂以及二氧化硅水溶胶热处理, 并采用硅烷偶联剂的方法可加强与树脂的粘接力。

#### 参考文献(References)

- [1] 卫文娟. 瓷贴面修复临床应用的研究进展 [J]. 国际口腔医学杂志, 2010, 37(5): 604-607  
Wei Wen-juan porcelain veneers repair Progress in clinical application [J]. International Journal of Oral Medicine, 2010, 37 (5): 604-607
- [2] 张哲湛, 钱玉芬. 美观托槽的研究进展与临床应用 [J]. 上海口腔医学, 2008, 17(6): 662-667  
Zhang Zhe-chen, Qian Yu-Fen. Beautiful bay of research progress and clinical application[J]. Shanghai Oral Medicine, 2008, 17 (6): 662-667
- [3] 杨秋红, 曾智江, 徐军, 等. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对氧化铝透明陶瓷显微结构和透光性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2006, 23(6): 713-716  
Yang Qiu-Hong, Zeng Zhi-Jiang, Xu Jun, et al. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on transparent alumina ceramic microstructure and light transmission properties[J]. Chinese Rare Earth Society, 2006, 23 (6): 713-716
- [4] 袁志勇. 蓝宝石动态腐蚀行为及机理[D]. 哈尔滨工业大学, 2011  
Yuan Zhi-yong. Sapphire dynamic corrosion behavior and mechanism of [D]. Harbin Institute of Technology, 2011
- [5] 王瑜, 谢海峰, 章非敏. 牙科氧化锆陶瓷表面不同浓度硅溶胶改性对其粘接强度的影响[J]. 实用口腔医学杂志, 2008, 24(4): 518-521  
Wang Yu, Xie Hai-feng, Zhang Min. effects of different concentrations of non-modified silica surface to its dental zirconia ceramic bonding strength [J]. Journal of Oral Medicine, 2008, 24 (4): 518-521
- [6] 谢海峰, 章非敏, 汪效祖, 等. 牙科氧化铝基陶瓷纳米硅涂层表面改性的研究[J]. 华西口腔医学杂志, 2006, 24(6): 555-558  
Xie Hai-feng, Zhang Fei-Min, Wang Xiao-Zu. Effect other studies of dental alumina-based ceramic coating surface modified nano-silicon [J]. West of Oral Medicine, 2006, 24 (6): 555-558
- [7] 王蓓军, 李国强. 全瓷冠及其相关陶瓷粘接剂的研究与应用[J]. 中国组织工程研究, 2011, 15(29): 5449-5452  
Wang Bei-jun, Li Guo-qiang. Research and Application of all-ceramic crowns and related ceramic adhesive [J] Chinese Tissue Engineering Research, 2011, 15 (29): 5449-5452
- [8] Marocho SM, Ozcan M, Amaral R, et al. Effect of seating forces on cement-ceramic adhesion in microtensile bond tests [J]. Clin Oral Invest, 2013, 17(1): 325-331
- [9] Fischer J, Grohmann P, Stawarczyk B. Effect of zirconia surface treatments on the shear strength of zirconia/veneering ceramic composites[J]. Dental materials journal, 2008, 27(3): 448-454
- [10] Pini N P, Aguiar F H B, Lima D A N L, et al. Advances in dental veneers: materials, applications, and techniques[J]. Clinical, Cosmetic and Investigational Dentistry, 2012, 4: 9
- [11] 钟恬, 胡道勇, 连文伟. 牙科陶瓷表面处理技术研究进展[J]. 中国实用口腔科杂志, 2010, 6: 025  
Zhong Tian, Hu Dao-yong, Lian Wen-wei. Advances in technology dental ceramic surface treatment [J] Chinese Journal of Practical Stomatology, 2010, 6: 025
- [12] 孟翔峰, 骆小平, 顾宁, 等. 玻璃渗透氧化铝陶瓷树脂粘接耐久性的研究[J]. 华西口腔医学杂志, 2010, 28(4): 367-369  
Meng Xiang-feng, Luo Xiaoping, Gu Ning, et al. glass infiltrated alumina ceramic resin bond durability of West China Journal of Stomatology, 2010, 28 (4): 367-369
- [13] 米方林, 陈小冬, 周燕玲, 等. 瓷表面不同处理方法及粘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  
Mi Fang-lin, Chen Xiao-dong, Zhou Yan-ling, et al. such as porcelain surfaces of different processing methods and adhesives impact on all-ceramic shear strength [J]. Journal of Oral and Maxillofacial Prosthodontics, 2007, 8(4): 254 -255
- [14] 张弦, 曾利伟. 影响瓷贴面黏结强度因素的研究进展[J]. 赣南医学院学报, 2012, 32(4): 639-641  
Zhang Xian, Zeng Li-wei. Progress intensity factors affect porcelain veneers bonding [J] Gannan Medical College, 2012, 32(4): 639-641
- [15] 李婷, 章浙锋, 周溢, 等. 喷砂表面处理技术在口腔全瓷修复中的应用[J]. 国际口腔医学杂志, 2010, 2: 025  
Li Ting, Zhang Zhe-feng, Zhou Bin, et al. sandblasted surface treatment technology applications such as all-ceramic restorations in the mouth[J]. International Journal of Oral Medicine, 2010, 2: 025
- [16] 王瑜, 章非敏, 谢海峰. 硅涂层对牙科氧化锆陶瓷与树脂粘强度的影响[J]. 中华口腔医学杂志, 2008, 42(12): 754-757  
Wang Yu, Zhang Fei-min, Xie Hai-feng. Influence of silicon coated with alumina ceramic dental resin bond strength [J]. Chinese Journal of Stomatology, 2008, 42(12): 754-757
- [17] 赵鹏飞. 不同表面处理方法对不同全瓷与树脂粘接强度的影响[J]. 中国现代医生, 2008, 46(27): 70-71  
Zhao Peng-fei. Effects of different surface treatments on different all-ceramic and resin bond strength [J]. Chinese doctors, 2008, 46 (27): 70-71
- [18] Zhang J, Liao Y, Li W, et al. Microstructure and mechanical properties of glass-infiltrated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites [J]. J Mater Sci Mater Med, 2012, 23(2): 239-244
- [19] Sgura R, Medeiros IS, Cesar PF, et al. Porcelain monolayers and porcelain/alumina bilayers reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GdAlO<sub>3</sub> fibers [J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2012, 5(1): 110-115
- [20] 李飞, 何惠明. 不同表面处理方法对玻璃渗透陶瓷与牙本质粘接强度的影响[J]. 解放军医学杂志, 2003, 28(3): 264-265  
Li Fei, He Hui-ming. effects of different surface treatments on the glass Infiltrated bonding strength [J]. Journal of Medicine PLA, 2003, 28 (3): 264-265